

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia**

# **Síntese e Estudo de Flavílios com Novas Funcionalidades**

**Ana Marta Correia Alves Diniz**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Bioorgânica, especialidade em Química Fina.

**Orientador Científico:** Doutor Fernando Pina

**Co-orientador Científico:** Doutor A. Jorge Parola

Lisboa

2008



“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
volta ao seu tamanho original.”  
(Albert Einstein)

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos Professores Fernando Pina e Jorge Parola, como meus orientadores de mestrado, pela orientação dada, disponibilidade prestada e paciência para as minhas incansáveis dúvidas. Com o tema inovador no qual me colocaram a trabalhar, mostraram-me um outro lado da química, uma aplicabilidade ao trabalho que eu fiz com muito orgulho, pelo que ficarei para sempre grata.

Um obrigado muito especial a uma grande amiga e futura Doutora, Raquel Gomes. Foi o seu incentivo que me levou a fazer este mestrado, e pela sua paciência, orientação, conselhos e indicações ao longo de todo este trabalho, é que foi possível obter os resultados aqui apresentados. Obrigada linda!

Um muito obrigado ao César Laia por todo o tempo que me disponibilizou com as suas preciosas explicações, quer das teorias quer das técnicas experimentais que contribuíram grandemente para o meu saber.

Ao Professor J.C. Lima pelas críticas construtivas, bem como pelas inúmeras explicações dadas.

À Susana Gomes pelo companheirismo e amizade demonstrada, bem como a todos os colegas do grupo de Fotoquímica pela imensa paciência, atenção e boa disposição no acompanhamento deste estágio.

À minha família e a todos os meus amigos, pelo apoio que me deram, em especial ao Luís e ao Valdemar...

## Resumo

O trabalho de investigação elaborado no âmbito desta dissertação de Mestrado, teve como objectivo a introdução distinta de duas novas funcionalidades na unidade de 2-fenil-1-benzopirílio.

Inicialmente introduziu-se uma dupla ligação conjugada no esqueleto base, entre o grupo fenilo e o sistema benzopirílio, com a obtenção de 2-estiril-1-benzopirílios que a pH's próximos da neutralidade possibilita a formação de uma chalcona com duas duplas ligações, permitindo duas possíveis isomerizações *cis-trans* distintas.

A outra funcionalidade introduzida nos sistemas 2-fenil-1-benzopirílio, foi um estímulo eléctrico. Ligou-se covalentemente a estes sistemas, moléculas com comportamento redox reversível, que se possuírem uma janela de oxidação-redução distinta dos flavílios, podem vir a permitir um maior número de estados disponíveis por estímulos eléctricos exteriores. Propôs-se inicialmente uma via sintética que incluía o ferroceno, mas que não foi bem sucedida. Por fim, propôs-se nova via sintética, desta feita com o grupo 4,4'-bipiridínio (viologénio), que foi bem sucedida e de onde se esperam resultados promissores.

Relativamente aos novos sistemas 2-estiril-1-benzopirílio, procedeu-se à sua caracterização extensiva por espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN, AE, MALDI-TOF MS e UV/Vis. Apesar das mesmas caracterizações aplicadas aos sistemas flavílios/viologénios, é ainda necessária a sua caracterização electroquímica.

Tendo em conta a sua possível aplicação como compostos modelo de memórias ópticas, espera-se conseguir com a introdução destas novas funcionalidades na unidade de flavílio, um maior número de estados num sistema complexo de multi-estados, multi-funções.

## Abstract

The research produced in the framework of this master thesis, consisted in the introduction of two distinct new features in the 2-phenyl-1-benzopyrylium unit.

Initially a double bond was introduced in the 2-phenyl-1-benzopyrylium skeleton, between the phenyl group and the pyrylium system with formation of 2-styryl-1-benzopyrylium units, that at neutral pH's facilitates the formation of a chalcone with two double bonds, potentially allowing two possible distinct *cis-trans* isomerizations.

The other feature introduced in the 2-phenyl-1-benzopyrylium moiety was an electrical stimulus. Electrochromic molecules were covalently linked to these systems. These molecules when having a different window of oxidation-reduction from the flavylum may well allow a greater number of states available by electrical stimuli external. It was initially proposed a synthetic path that included ferrocene, but that was not successful. Finally, it was proposed a new synthetic strategy, this time with the group 4,4'-bipyridinium (viologen), which succeeded and from which promising results are expected.

The new 2-styryl-1-benzopyrylium systems have been exhaustively characterized by spectroscopy IR, <sup>1</sup>H-NMR, EA, MALDI TOF-MS and UV / Vis. Despite the same characterizations applied to flavylum/viologens systems, it is still necessary their electrochemical characterization.

Regarding the potential use of flavylum derivatives as models for optical memories, it is expected that the introduction of these two new features in 2-phenyl-1-benzopyrylium skeleton increases the number of possible states in these multistate multifunctional systems.

**Símbolos e notações**

$AH^+$	Catião flavílio
$A$	Base quinoidal
$A^-$	Base quinoidal ionizada
$B$	Hemicetal
$Cc$	Chalcona <i>cis</i>
$Cc^-$	Chalcona <i>cis</i> ionizada
$Ct$	Chalcona <i>trans</i>
$Ct^-$	Chalcona <i>trans</i> ionizada
$K_a$	Constante de equilíbrio da reacção de desprotonação do catião flavílio a base quinoidal
$K_h$	Constante de equilíbrio da reacção de hidratação do catião flavílio a hemicetal
$K_t$	Constante de equilíbrio da reacção de tautomerização do hemicetal a chalcona <i>cis</i>
$K_i$	Constante de equilíbrio da reacção de isomerização da chalcona <i>cis</i> a chalcona <i>trans</i>
$K'_a$	Constante de equilíbrio aparente entre o catião flavílio e todas as outras espécies
$k_a$	Constante de velocidade da reacção directa de desprotonação do catião flavílio
$k_{-a}$	Constante de velocidade da reacção inversa de desprotonação do catião flavílio
$k_h$	Constante de velocidade da reacção directa de hidratação do catião flavílio
$k_{-h}$	Constante de velocidade da reacção inversa de hidratação do catião flavílio
$k_t$	Constante de velocidade da reacção directa de tautomerização do hemicetal
$k_{-t}$	Constante de velocidade da reacção inversa de tautomerização do hemicetal
$k_i$	Constante de velocidade da reacção directa de isomerização da chalcona <i>cis</i>
$k_{-i}$	Constante de velocidade da reacção inversa de isomerização da chalcona <i>cis</i>
$Abs$	Absorvância
$C_0$	Concentração total de todas as espécies envolvidas
$Ccf$	Cromatografia em camada fina
$c.d.o/\lambda$	Comprimento de onda
$C.m.c.$	Concentração micelar crítica
$COSY$	“correlation spectroscopy”
$CTAB$	Brometo de cetiltrimetilamónio
$\delta$	Desvio químico
$\varepsilon$	Coefficiente de absorvidade molar

$\Phi$	Rendimento quântico
$^1\text{H RMN}$	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
$\nu$	Frequência de radiação
$I_0$	Intensidade de luz a um dado comprimento de onda incidente na amostra
$J$	Constante de acoplamento escalar
$\lambda_{\text{em}}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{\text{ex}}$	Comprimento de onda de excitação
$\lambda_{\text{irr}}$	Comprimento de onda de irradiação
$\lambda_{\text{max}}$	Comprimento de onda de intensidade máxima de um espectro de absorção
NOESY	“nuclear Overhauser effect spectroscopy”
rf	Factor de retenção
T	Temperatura
$T_{\text{amb}}$	Temperatura ambiente
U.V.-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível
ActOEt	Acetato de etilo
u.a.	Unidade arbitrária
ENH	Eléctrodo Normal de Hidrogénio



## Índice de matérias

<b>I. Introdução .....</b>	<b>18</b>
I.1. Química Supramolecular .....	18
I.2. Sais de flavílio como sistemas multi-estado .....	20
I.3. Sais de 2-estiril-1-benzopirílio .....	22
I.4. Electroquímica Supramolecular .....	23
I.5. Sais de flavílio com propriedades electroquímicas .....	23
<b>II. Resultados e Discussão .....</b>	<b>26</b>
II.1. Síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio .....	26
II.1.1. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2- (4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS) .....	26
II.1.2. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS) .....	29
II.2. Síntese de chalconas .....	31
II.2.1. Síntese de ( <i>E</i> )-1,3-bis(4-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (VIII).....	32
II.2.2. Síntese de (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (IX).	33
II.3. Síntese de sais de flavílio com propriedades electroquímicas - Ferroceno .....	35
II.3.1. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (X).....	36
II.3.2. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanamina)-acetofenona.....	37
II.4. Síntese de sais de flavílio com propriedades electroquímicas - Viologénio .....	38
II.4.1. Síntese de 4'-bromometilacetofenona (XI) .....	40
II.4.2. Síntese de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (XII).....	41
II.4.3. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIII).....	42
II.4.4. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxi flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIV) .....	44
II.4.5. Síntese de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XV) .....	46
II.4.6. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI) .....	47
II.4.7. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVII) .....	50
II.5. Estudo de Sais de 2-estiril-1-benzopirílio .....	52

II.5.1.	Estudo do cloreto de 7-hidroxi-2- (4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS)	52
II.6.	Estudo das Chalconas	60
II.6.1.	Estudo da ( <i>E</i> )-1,3-bis(4-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (VIII)	60
II.6.2.	Estudo da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (IX)	65
II.6.3.	Estudo da 2,4,4'-trihidroxichalcona	67
II.6.4.	Estudo da (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-1-(2,4-dihidroxifenil)-5-(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona	68
II.6.5.	Estudo do cloreto de 7-hidroxi- 2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS)	71
II.7.	Estudo de sais flavílio com propriedades electroquímicas – Viologénio	76
II.7.1.	Estudo do perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxiflavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI)	76
<b>III.</b>	<b>Conclusões</b>	<b>80</b>
<b>IV.</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>82</b>
IV.1.	Aparelhagem	82
IV.1.1.	Espectrofotómetro	82
IV.1.2.	Espectrofluorímetro	82
IV.1.3.	Lâmpadas de irradiação e filtros	82
IV.1.4.	Equipamento de fotólise por relâmpago	82
IV.1.5.	Potenciómetro	83
IV.1.6.	Cromatografia em camada fina	83
IV.1.7.	Balança	83
IV.1.8.	Espectroscopia de infravermelho (IV)	83
IV.1.9.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	84
IV.1.10.	Espectroscopia de Massa	84
IV.1.11.	Análise Elementar	84
IV.2.	Metodologia	84
IV.2.1.	Grau de pureza dos solventes e compostos	84
IV.2.2.	Ácidos, bases e tampões	84
IV.2.3.	Preparação das soluções	85
IV.2.4.	Concentrações	85
IV.2.5.	Titulações espectrofotométricas	85
IV.2.6.	Salto de pH	86

IV.2.7.	Fotólise por relâmpago .....	86
IV.2.8.	Actinómetros .....	86
IV.2.9.	Soluções com tensioactivos .....	86
IV.3.	Síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio .....	87
IV.3.1.	Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS) .....	87
IV.3.2.	Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS) .....	87
IV.4.	Síntese de chalconas .....	88
IV.4.1.	Síntese de ( <i>E</i> )-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona.....	88
IV.4.2.	Síntese de (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona.....	89
IV.5.	Síntese de sais flavílio com propriedades electroquímicas .....	89
IV.5.1.	Síntese de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona .....	89
IV.5.2.	Síntese de (3'-Ferrocenil-metanenamina)-acetofenona.....	90
IV.5.3.	Síntese de 4'-bromometilacetofenona .....	90
IV.5.4.	Síntese de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio .....	91
IV.5.5.	Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]- 4,4'-bipiridínio.....	92
IV.5.6.	Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxiflavílio-4'- il)metil]-4,4'-bipiridínio .....	92
IV.5.7.	Síntese de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio.. .....	93
IV.5.8.	Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxiflavílio-4'-il)metil]-4,4'- bipiridínio .....	94
IV.5.9.	Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio..	95
<b>V.</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>96</b>
<b>VI.</b>	<b>Apêndice .....</b>	<b>100</b>

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1</b> – Esquematização do comportamento de três tipos de sistemas fotocromicos. (a) Tipo-T (b) Tipo-P (c) Sistema de multi-estados. ....	19
<b>Esquema 2</b> – Estrutura das antocianinas (I). $R_3$ e $R_5$ = H, OH ou $OCH_3$ . $R_3$ e $R_5$ = glucósido .....	20
<b>Esquema 3</b> – Transformações estruturais em solução aquosa do 4'-hidroxiflavílio .....	21
<b>Esquema 4</b> – Estrutura base do 2-fenil-1-benzopirílio (II) e 2-estiril-1-benzopirílio (III) .....	22
<b>Esquema 5</b> – Estrutura das possíveis di-estiril cetonas do 2-estiril-1-benzopirílio .....	22
<b>Esquema 6</b> – Estrutura química do ferroceno (IV) e do o 4,4'-bipirídilo (V) .....	23
<b>Esquema 7</b> - Mecanismo geral de síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio .....	26
<b>Esquema 8</b> – Mecanismo geral de síntese de chalconas .....	31
<b>Esquema 9</b> – Via sintética de acoplamento do flavílio ao ferroceno .....	35
<b>Esquema 10</b> - Via sintética de acoplamento de flavílios ao viologénio. Via A (lado esq.) e via B (lado dto.) .....	39
<b>Esquema 11</b> – Equilíbrio entre $AH^+$ e A e respectiva constante termodinâmica .....	53
<b>Esquema 12</b> – Equilíbrio entre A e $A^-$ e respectiva constante termodinâmica .....	53
<b>Esquema 13</b> - Equilíbrio entre $AH^+$ e B e respectiva constante termodinâmica .....	54
<b>Esquema 14</b> - Equilíbrio entre B e Cc e respectiva constante termodinâmica .....	54
<b>Esquema 15</b> - Equilíbrio entre Cc e Ct e respectiva constante termodinâmica .....	54
<b>Esquema 16</b> - Equilíbrio entre $AH^+$ e a sua BC e respectiva constante termodinâmica .....	54
<b>Esquema 17</b> - Equilíbrio entre Ct e $Ct^-$ e respectiva constante termodinâmica .....	55
<b>Esquema 18</b> - Equilíbrio entre $Ct^-$ e $Ct^{2-}$ e respectiva constante termodinâmica .....	55
<b>Esquema 19</b> - Representação do sistema global e respectivas constantes termodinâmicas .....	57
<b>Esquema 20</b> – Representação das várias espécies em equilíbrio com $AH^+$ do DHS .....	58
<b>Esquema 21</b> – Transformações estruturais em solução aquosa do .....	61
<b>Esquema 22</b> – Equilíbrio entre $Ct^-$ e o tautómero 1 em água .....	62
<b>Esquema 23</b> – Esquema cinético para a formação do <sup>3</sup> Tautómero 2. ....	64
<b>Esquema 24</b> - Equilíbrio entre $AH_2^{2+}$ e $AH^+$ e respectiva constante termodinâmica .....	72
<b>Esquema 25</b> - Equilíbrio entre $CtH^+$ e Ct e respectiva constante termodinâmica .....	72
<b>Esquema 26</b> - Representação do sistema global e respectivas constantes termodinâmicas .....	74

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Potenciais oxidação-redução em água (V <i>vs</i> ENH).....	25
<b>Tabela 2</b> – Características espectroscópicas do DHS (VI) a diferentes valores de pH's .....	27
<b>Tabela 3</b> - Características espectroscópicas do DAS (VII) a diferentes valores de pH's.....	30
<b>Tabela 4</b> – Características espectroscópicas de ( <i>E</i> )-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (VIII) .....	33
<b>Tabela 5</b> - Características espectroscópicas de (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (IX).....	34
<b>Tabela 6</b> – Características espectroscópicas de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (X) ..	37
<b>Tabela 7</b> – Características espectroscópicas da 4'-bromometilacetofenona (XI) e da 4'-metilacetofenona .....	40
<b>Tabela 8</b> - Características espectroscópicas de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (XII)...	42
<b>Tabela 9</b> - Características espectroscópicas de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIII) .....	44
<b>Tabela 10</b> - Características espectroscópicas de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIV) .....	45
<b>Tabela 11</b> - Características espectroscópicas de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XV).....	47
<b>Tabela 12</b> - Características espectroscópicas de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI) .....	48
<b>Tabela 13</b> - Características espectroscópicas de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVII).....	50
<b>Tabela 14</b> – Sais 2-fenil-1-benzopirílio <i>versus</i> Sais 2-estiril-1-benzopirílio.....	80

**Índice de Equações**

<b>Equação 1.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 2.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 3.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 4.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 5.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 6.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 7.....</b>	<b>53</b>
<b>Equação 8.....</b>	<b>54</b>
<b>Equação 9.....</b>	<b>54</b>
<b>Equação 10.....</b>	<b>55</b>
<b>Equação 11.....</b>	<b>55</b>
<b>Equação 12.....</b>	<b>57</b>
<b>Equação 13.....</b>	<b>63</b>
<b>Equação 14.....</b>	<b>74</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> (A) - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] = $5,7 \times 10^{-5}$ M entre pH 1 e 8,6. (B) - Ajuste das absorções a 508 (●) e 602 nm (■), determinando-se o $pK_{a1}$ e $pK_{a2}$ de 4,1 e 7,9 respectivamente. ....	52
<b>Figura 2.</b> (A) - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] = $5,7 \times 10^{-5}$ M entre pH 1 e 6,4. (B) - Ajuste das absorções a 390 (●) e 508 nm (■), determinando-se o $pK'_a$ no equilíbrio de 3,4. ....	55
<b>Figura 3</b> - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] = $5,7 \times 10^{-5}$ M entre pH 12,5 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 396 (●) e 522 nm (■), determinou-se o $pK_{Ct}$ e $pK_{Ct^-}$ de 8,0 e 9,9 respectivamente. ....	56
<b>Figura 4</b> – Espectros de absorção de uma solução de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio após um salto de pH 1 para 5,2, de 12 em 12 min. O ajuste das absorções a 522 nm foi conseguido com $k_{obs} = 4,07 \times 10^{-4} s^{-1}$ .....	56
<b>Figura 5</b> – Constante observada <i>versus</i> pH. O ajuste da curva em sino foi conseguido com a Eq. 12 e com os seguintes valores para os parâmetros: $K_h K_t k_i = 2,9 \times 10^{-7} (M^{-1} s^{-1})$ , $K_t k_i / k_{-h} = 5,2 \times 10^{-5} (s^{-1})$ .....	57
<b>Figura 6.</b> (A) – Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] = $4,95 \times 10^{-5}$ M em micelas CTAB (0,2M) a pH 1,44 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7}$ Einstein $min^{-1}$ a $\lambda = 436$ nm). (B) – Cor das soluções a 0, 1, 3, 7, 11 20, 30 e 40 min. ....	59
<b>Figura 7.</b> (A) – Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] = $4,95 \times 10^{-5}$ M em Pluronic® F127 30% (p/v) a pH 4,57 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7}$ Einstein $min^{-1}$ a $\lambda = 436$ nm), $t = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 36, 66$ min. (B) – Cor das soluções a 0 e 66 min. ....	60
<b>Figura 8.</b> (A) – Variação dos espectros de absorção com o pH, de pH=13 ( $Ct^{2-}$ ) a pH=4 ( $Ct$ )..	61
<b>Figura 9.</b> (A) - Variação dos espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 420$ nm), com o pH, de pH=13 ( $Ct^{2-}$ ) a pH=4 ( $Ct$ ). (B) – Fracções molares de $Ct$ , $Ct^-$ e de $Ct^{2-}$ em função do pH, com o respectivo ajuste das emissões a 550 nm, determinando-se o $pK_{Ct}$ e $pK_{Ct^-}$ de 7,9 e 9,0 respectivamente. (C) - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 370$ nm) a pH's 1; 8,8 e 11,5.....	61
<b>Figura 10</b> – Irradiação de uma solução de ( <i>E</i> )-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (VIII) 62	
<b>Figura 11</b> – Espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (VIII) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). Os tempos indicam o tempo após o pulso em $\mu s$ . (A) – Solução saturada de argon a pH=6,1. (B) – Solução equilibrada ao ar a pH=6,1. (C) - Solução equilibrada ao ar a pH=1,2. ....	63

<b>Figura 12</b> – Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (VIII) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). (A) – Solução saturada de argon a pH=6,1. (B) – Solução equilibrada ao ar a pH=6,1. (C) - Solução equilibrada ao ar a pH=1,2.....	64
<b>Figura 13</b> (A) - Variação dos espectros de absorção com o pH, de pH=12 (Ct <sup>2-</sup> ) a pH=2 (Ct). 65	
<b>Figura 14.</b> (A) - Variação dos espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 370$ nm), com o pH, de pH=12 (Ct <sup>2-</sup> ) a pH=2 (Ct). (B) – Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 410$ nm) a pH's 1,7; 8,5 e 11,9. Determinou-se o pK <sub>Ct</sub> e pK <sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,3 e 8,8 respectivamente. ....	65
<b>Figura 15</b> – Equilíbrio entre Ct-t e tautómero 3 .....	66
<b>Figura 16</b> – Espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (IX) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). Os tempos indicam o tempo após o pulso em $\mu$ s. (A) - Solução equilibrada ao ar, pH=5. (B) – Solução equilibrada ao ar, pH=1,2. (C) - Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (A). (D) - Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (B). ....	66
<b>Figura 17.</b> Espectros de emissão obtidos da 2,4,4'-trihidroxichalcona numa mistura de água (90%) e etanol (10%) em função do pH (A) - $\lambda_{exc} = 390$ nm. Com o ajuste das absorções a 505 nm, determinando-se o pK <sub>Ct</sub> e pK <sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 7,9 e 10,4 respectivamente (B) – $\lambda_{exc} = 450$ nm. Determinou-se o pK <sub>Ct</sub> e pK <sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,0 e 10,4 respectivamente.....	67
<b>Figura 18</b> (A) – Espectros de absorção dos transientes obtidos da 2,4,4'-trihidroxichalcona numa mistura de água (90%) e etanol (10%), solução equilibrada ao ar, pH=5,2. Os tempos indicam o tempo após o pulso em $\mu$ s. (B) – Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (A).....	68
<b>Figura 19</b> - Espectros de emissão em função do pH numa mistura de água (90%) e etanol (10%). (A) $\lambda_{exc} = 420$ nm, com ajuste a $\lambda_{emis} = 550$ nm determinou-se pK <sub>Ct</sub> e pK <sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,0 e 10,4 respectivamente. (B) – $\lambda_{exc} = 485$ nm, com ajuste a $\lambda_{emis} = 620$ nm determinou-se pK <sub>Ct</sub> e pK <sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,4 e 10,4 respectivamente. ....	69
<b>Figura 20</b> – Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (VI) numa mistura de água (90%) e etanol (10%), a pH=7. Os tempos indicam o tempo após o pulso em $\mu$ s. (A) – Solução equilibrada ao ar. (B) – Solução saturada de argon. (C) – Análise global de A. (D) – Análise global de B. ....	69
<b>Figura 21</b> - Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (VI) numa mistura de água (90%) e etanol (10%), a pH=4,9 seguidos a 396 nm (A) e a 510 nm (B). Foi obtido um tempo de vida de $\tau=2,1s^{-1}$ . ....	70
<b>Figura 22.</b> (A) – Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (VI) em CTAB 0,2 M, pH=1,44. Os tempos indicam o tempo após o pulso em $\mu$ s.....	71
<b>Figura 23</b> - Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] = $1,02 \times 10^{-4}$ M após ajuste de pH. (A) - entre pH -0,8 e 3. (B) - entre pH 3 e 7. Fazendo o ajuste das absorções a 463 e 639 nm, determinou-se o pK <sub>AH<sup>+</sup></sub> e o pK <sub>a</sub> de 0,7 e 5,1 respectivamente. ..	72



<b>Figura 24-</b> Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] = $1,02 \times 10^{-4}$ M no equilíbrio térmico -1-dia-. (A) - entre pH -0,8 e 3. (B) - entre pH 3 e 7. Fazendo o ajuste das absorções a 463 e 639 nm, determinou-se o $pK_{AH}^{+}$ e o $pK_a$ no equilíbrio de 0,7 e 4,0 respectivamente. ....	73
<b>Figura 25</b> - Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] = $1,02 \times 10^{-4}$ M entre pH 12 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 442 e 533 nm, determinou-se o $pK_{Ct}$ e $pK_{Ct}^{-}$ de 8,6 e 10,4 respectivamente. ....	73
<b>Figura 26</b> – Espectro de absorção de algumas espécies detectadas no equilíbrio químico do ...	74
<b>Figura 27</b> - Constante observada <i>versus</i> pH. O ajuste da curva foi conseguido com as seguintes constantes: $K_h K_i k_i = 1,0 \times 10^{-7}$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ), $K_i k_i / k_{-h} = 1,0 \times 10^{-3}$ ( $s^{-1}$ ), $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-5}$ ( $s^{-1}$ ), .....	75
<b>Figura 28</b> - (A) –Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] = $4,61 \times 10^{-5}$ M em micelas CTAB (0,2M) a pH 1,9 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7}$ Einstein $min^{-1}$ a $\lambda = 436$ nm), $t = 0,1, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40$ e 50 min. ....	75
<b>Figura 29-</b> Espectro das soluções do [1,1'-di-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio] = $7,11 \times 10^{-5}$ M (A) – Após o ajuste de pH. (B) - no equilíbrio térmico -1-dia-. Fazendo o ajuste das absorções a 434/481 nm determinou-se o $pK_{a1}$ e o $pK_{a2}$ no imediato de 2,9 e 4,9 e a 382/433 nm, $pK_a' = 1,3$ no equilíbrio. ....	76
<b>Figura 30</b> – Cores obtidas aquando a titulação do perclorato 1,1'-di-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio entre $0 < pH < 7$ após o ajuste de pH. ....	77
<b>Figura 31</b> - Espectro das soluções do [1,1'-di-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio] = $7,11 \times 10^{-5}$ M entre pH 12 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 384 e 505 nm, determinou-se o $pK_{Ct}$ e $pK_{Ct}^{-}$ de 8,4 e 10,0 respectivamente ....	78
<b>Figura 32</b> – Constante observada <i>versus</i> pH. O assentamento da curva em sino foi conseguido a Eq. 12 e com as seguintes constantes: $K_h K_i k_i = 1,56 \times 10^{-5}$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ), $K_i k_i / k_{-h} = 2,5 \times 10^{-5}$ ( $s^{-1}$ ) e $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-6}$ ( $s^{-1}$ ). ....	78

## I. Introdução

Encontramo-nos actualmente na era da tecnologia. A procura por novas máquinas mais rápidas, de maior capacidade e cada vez mais pequenas abriu caminho para a miniaturização da tecnologia. Enquanto que físicos e engenheiros procuram manipular peças de matéria cada vez mais pequenas, estando sempre sujeitos a limitações inerentes a escalas inferiores aos micrómetros,<sup>[1, 2]</sup> os químicos ao trabalharem ao nível molecular complementam algumas destas limitações.

Uma máquina a nível molecular pode ser definida como um conjunto de componentes moleculares distintos, desenhadas para executar movimentos (como que) mecânicos em resposta a um estímulo externo apropriado.<sup>[3]</sup> A ideia da máquina ao nível molecular surgiu em 1959 pelo prémio Nobel R. P. Feynman<sup>[4]</sup> em “There is Plenty of Room at the Bottom”. Por volta dos anos 70 com o surgir de uma nova linha de investigação - Química Supramolecular – abriram-se caminhos no desenho e construção de máquinas e dispositivos na escala nos nanómetros.<sup>[1]</sup>

### I.1. Química Supramolecular

A Química Supramolecular foi definida por Lehn como baseada na interacção não covalente: “Tal como há um campo para a química molecular baseada na ligação covalente, há um campo da química supramolecular, a química das associações moleculares e das ligações intermoleculares” ou ainda “a química para além da molécula”.<sup>[5]</sup> Quando se fala em dispositivos à escala nano esta definição perde significado, a construção de dispositivos supramoleculares baseia-se nas interacções entre os componentes e não na natureza química da sua ligação. Ou seja, um dispositivo supramolecular pode ser uma molécula covalente desde que possua características de natureza supramolecular. Trata-se assim, de um sistema complexo constituído por componentes moleculares com propriedades individuais definidas.<sup>[6]</sup>

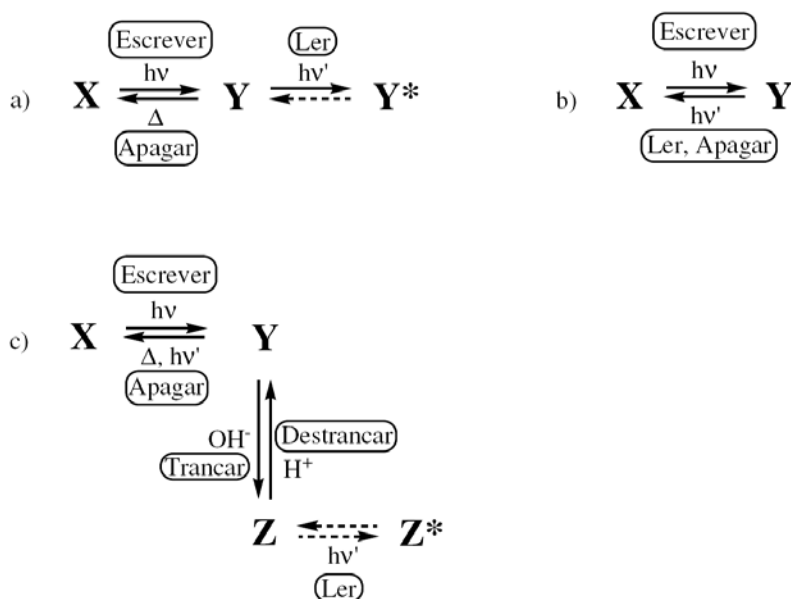
Com o crescente interesse na química supramolecular, a elucidação de alguns processos fotossintéticos envolvidos em mecanismos biológicos e a compreensão dos mecanismos das reacções químicas, a investigação de dispositivos moleculares tem sofrido um grande avanço.<sup>[1]</sup>

O principal requisito na construção de dispositivos moleculares é a existência de dois estados bi-estáveis (multi-estados), a ocorrência de duas formas diferentes que possam ser interconvertidas como consequência de uma reacção química reversível, causada por um estímulo externo.<sup>[1]</sup> Razão pela qual os componentes mais comuns de um dispositivo supramolecular estudadas actualmente, serem compostos fotoquímicos ou compostos redox, ou seja, moléculas capazes de absorver e/ou emitir luz ou moléculas capazes de ganhar ou perder um electrão, respectivamente,<sup>[6]</sup> uma vez que apresentam multi-estados interconvertíveis entre si por um estímulo externo. Estes compostos são importantes para armazenar informação

(fotointerruptor),<sup>[5, 6]</sup> sendo possivelmente o método mais versátil de construir um dispositivo supramolecular.<sup>[6]</sup>

As moléculas bi-estáveis mais conhecidas são compostos fotocromicos que podem ser interconvertidos reversivelmente, sendo pelo menos uma das reacções induzida pela luz, tal como em fotoreceptores biológicos.<sup>[1]</sup> Diz-se *escrever* informação quando se irradia ao comprimento de onda de um estado que origina outro e *ler* a detecção do novo estado formado.

Maioritariamente todos os compostos fotocromicos mudam de cor por excitação pela luz e revertem ao seu estado inicial quando mantidos no escuro, mais ou menos devagar consoante o composto. São classificados como do tipo-T uma vez que revertem termicamente (Esq 1a), e são ineficazes para guardar informação, uma vez que quando escrita, esta é apagada espontaneamente com o tempo. Compostos fotocromicos que não revertem ao estado inicial termicamente mas que sofrem igualmente foto-isomerização reversível são classificados como do tipo-P (Esq. 1b). Estes compostos apresentam um problema, a luz usada para escrever informação leva à conversão ao estado inicial, levando à perda da informação.<sup>[1]</sup>



**Esquema 1** – Esquematisação do comportamento de três tipos de sistemas fotocromicos. (a) Tipo-T (b) Tipo-P (c) Sistema de multi-estados.

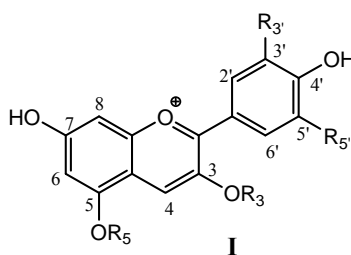
Um modo de solucionar esta questão é um composto com dois processos reversíveis que possam ser controlados por estímulos exteriores distintos. Nestes sistemas (Esq 1c) a luz é usada para escrever, convertendo o X a Y, e um segundo estímulo converte Y em Z trancando o sistema, podendo assim ser passível de ser lido sem estragar a informação e sempre reversível quando necessário.

Este tipo de sistemas, *escrever-trancar-ler-destrancar-apagar*, podem constituir a base de um sistema de memória óptica.<sup>[1]</sup>

Neste trabalho pretende-se sintetizar e estudar novos compostos capazes de sofrer fotoisomerizações *cis-trans*, i.e., compostos fotocromáticos passíveis de funcionar como memórias ópticas<sup>[3, 7]</sup>, e ainda compostos com unidades redox reversíveis.

## I.2. Sais de flavílio como sistemas multi-estado

As antocianinas (Esq. 2) encontram-se entre os mais importantes grupos de pigmentos conhecidos na Natureza, sendo responsáveis pela maior parte dos tons de azul, violeta, magenta e púrpura existentes em plantas.<sup>[8]</sup> Compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água,<sup>[9]</sup> largamente usados como corantes na indústria alimentar, em substituição de pigmentos tradicionais (por exemplo corantes azo) após a verificação dos seus efeitos fisiológicos indesejáveis.<sup>[8]</sup>

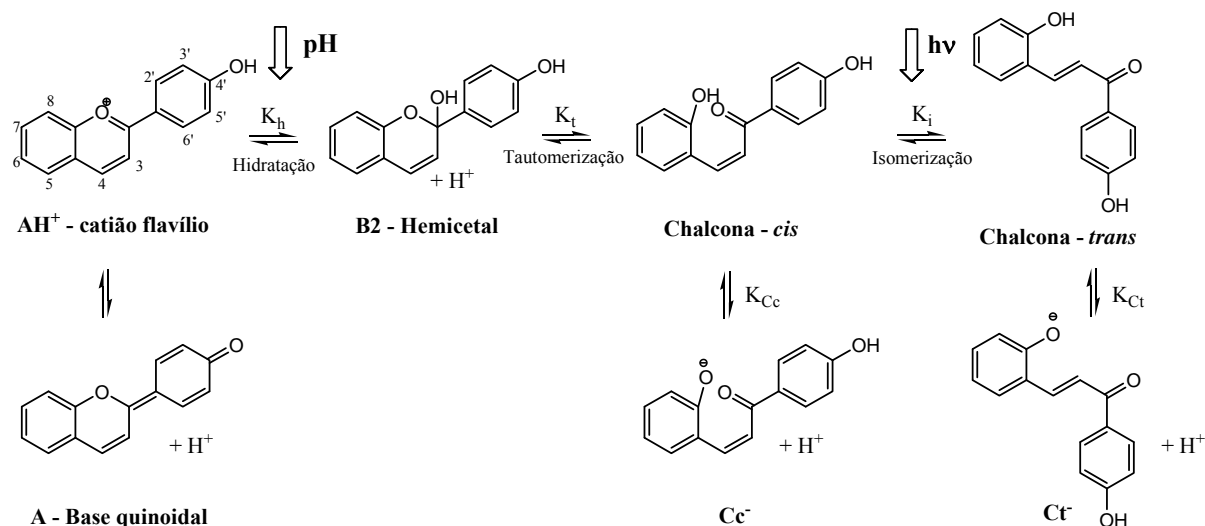


**Esquema 2** – Estrutura das antocianinas (**I**). R<sub>3'</sub> e R<sub>5'</sub> = H, OH ou OCH<sub>3</sub>. R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> = glucósido  
Quando R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> = H, tem-se as agliconas, designadas por antocianidinas

Flavílios sintéticos, tal como as antocianinas têm como esqueleto base o 2-fenil-1-benzopirílium (flavílio). As suas propriedades físico-químicas dependem fortemente dos grupos substituintes<sup>[10]</sup> e em solução aquosa, ambos sofrem diversas transformações estruturais que podem ser levadas a cabo pela luz ou diferenças de pH.<sup>[1]</sup> Estas transformações são normalmente acompanhadas pela mudança ou mesmo perda de cor.

Uma vez que se desconhecem efeitos fisiológicos negativos, os flavílios sintéticos têm sido vastamente investigados com aplicações na área da indústria alimentar,<sup>[11]</sup> cosmética<sup>[12, 13]</sup> e ainda como modelos de memórias ópticas.<sup>[7]</sup>

Brouillard e Dubois<sup>[14]</sup> foram os primeiros a clarificar os equilíbrios (transformações estruturais) em solução para as antocianinas, sendo seguidos posteriormente por McClelland para os flavílios sintéticos<sup>[15, 16]</sup> (Esq. 3).



**Esquema 3** – Transformações estruturais em solução aquosa do 4'-hidroxiflavílio

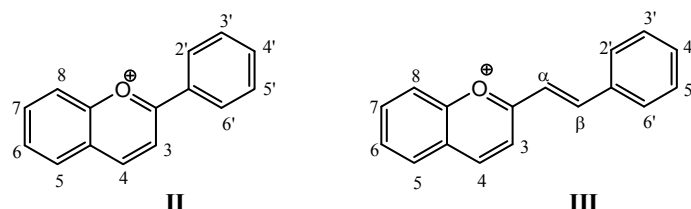
O cation flavílio ( $AH^+$ ) é a espécie termodinamicamente mais estável a pH's muito ácidos, sendo intensamente corado. Quando se aumenta o pH ocorrem dois processos em paralelo, uma desprotonação que conduz à obtenção da base quinoidal **A**, também ela corada (forma responsável pelos tons de azul da Natureza, conferidos pelas antocianinas), e uma hidratação na posição 2 (incolor), levando à formação do hemiacetal **B2**. A hidratação na posição 4, origina a formação do hemiacetal **B4**, que normalmente pode ser desprezado. A reacção de hidratação é mais lenta que a desprotonação, mas o hemiacetal é mais estável termodinamicamente pelo que a cor azul é observada de um modo transiente, devido à base quinoidal ser um produto cinético. O hemiacetal tautomeriza, levando à formação da chalcona *cis* (**Cc**), que pode isomerizar para chalcona *trans* (**Ct**). A distribuição das fracções molares de todas as espécies vai depender do grau de substituição e da natureza dos substituintes.

Os flavílios são exemplos de sistemas possuindo diversos estados (a que correspondem cores diferentes), que podem ser reversivelmente atingidos por impulsos térmicos, de pH, de luz e mesmo eléctricos. Nesta linha, os flavílios sintéticos foram propostos como sistemas modelo para *escrever-ler-apagar* a nível molecular e pode-se prever qual o padrão de substituição necessário para que os flavílios possuam uma barreira cinética entre a chalcona *cis* e a *trans* (condição necessária para servirem de modelo de sistemas para *escrever-ler-apagar*).<sup>[17-22]</sup> No equilíbrio termodinâmico, a pH's pouco ácidos ou na neutralidade, a espécie dominante é a chalcona *trans* (**Ct**, pouco coradas), que por acção da luz pode ser convertida a **Cc**, **B2** ou mesmo ao  $AH^+$ .

É nesta linha que surge o trabalho apresentado, o desenho de novos flavílios, que possibilitem uma maior funcionalidade e versatilidade.

### I.3. Sais de 2-estiril-1-benzopirílio

Os sais 2-estiril-1-benzopirílio são análogos dos flavílios e das antocianinas distinguindo-se pela introdução de uma dupla ligação conjugada no esqueleto base, entre o sistema benzopirílio e o grupo fenilo (Esq. 4).

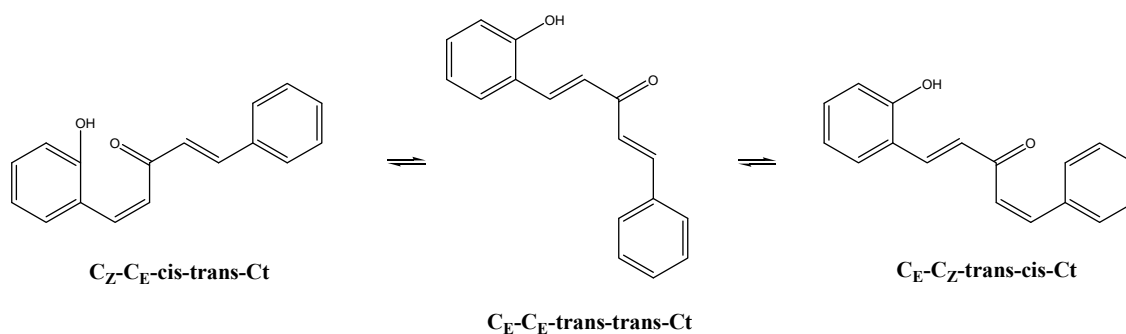


**Esquema 4** – Estrutura base do 2-fenil-1-benzopirílio (II) e 2-estiril-1-benzopirílio (III)

A vantagem da introdução do grupo estirilo em detrimento do grupo fenilo, é o deslocamento dos máximos de absorção para comprimentos de onda superiores, obtendo-se tons mais intensos do que num flavílio. Com a introdução de dois grupos hidroxilo é ainda possível obter tons vermelhos intensos bem como, vermelhos azulados.<sup>[11]</sup>

Contrariamente aos flavílios sintéticos, a literatura existente sobre este tipo de compostos é muito reduzida.<sup>[11, 23-25]</sup> Estudos efectuados por Amic *et al.*, demonstraram o aumento do  $pK_a$  com a introdução da dupla ligação, retardando a perda da cor para maiores valores de pH, aumentando a sua estabilidade a pH's ácidos como corante.<sup>[23, 24]</sup>

Outro factor importante neste tipo de compostos é a existência de duas possíveis isomerizações *cis-trans* da chalcona a pH's neutros ou básicos (Esq. 5), possivelmente tornando acessível mais um estado nos modelos para *escrever-ler-apagar* a nível molecular. Consoante a estabilidade e comportamento das duas ligações ( $\lambda$  máximo de absorção, estabilidade térmica, energia necessário à sua isomerização), poder-se-á *escrever-trancar-ler-destrancar-apagar* diversas informações num único componente molecular.



**Esquema 5** – Estrutura das possíveis di-estiril cetonas do 2-estiril-1-benzopirílio

Para além da escassez de estudos relativamente a esta família de compostos, a sua possível aplicação como corantes na indústria alimentar<sup>[11]</sup> ou na construção de dispositivos moleculares torna o seu estudo e caracterização importantes nos dias que correm.

## I.4. Electroquímica Supramolecular

A electroquímica supramolecular baseia-se em componentes moleculares integrados numa estrutura supramolecular, com propriedades electroquímicas reversíveis.

Do mesmo modo que grupos cromóforos, fluoróforos ou fotoreactivos podem ser incorporados em compostos fotossensíveis, o mesmo se pode fazer com centros redox, criando um composto electrossensível.<sup>[6]</sup> Compostos com propriedades redox são elementos básicos para incorporar em dispositivos moleculares, convertendo por exemplo, acontecimentos de reconhecimento molecular em sinais electrónicos.<sup>[5]</sup>

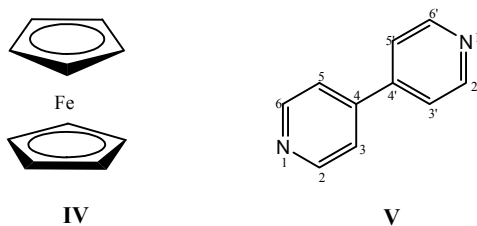
Sistemas que demonstrem ou sofram alterações electroquímicas são normalmente denominados de interruptores ou sensores redox, principalmente se o processo for reversível.<sup>[26]</sup> As propriedades redox podem ser alteradas pela ligação, pelo que diferentes compostos conferem diferentes propriedades ao dispositivo molecular.

Um dos objectivos da electroquímica supramolecular é desenvolver sensores electroquímicos cada vez mais sensíveis e selectivos.<sup>[27]</sup>

## I.5. Sais de flavílio com propriedades electroquímicas

Como já referido anteriormente, os componentes mais comuns dos dispositivos supramoleculares estudados actualmente, são unidades fotoquímicas ou unidades redox,<sup>[6]</sup> pelo que a introdução de um estímulo eléctrico na unidade de flavílio, possibilitará novos estados num sistema multi-estados multi-funções.

Trabalhou-se com dois compostos electroquímicos distintos, o ferroceno e o 4,4'-bipiridilo (Esq. 6).



**Esquema 6** – Estrutura química do ferroceno (IV) e do 4,4'-bipiridilo (V)

O diciclopentadienilo de ferro, mais conhecido como ferroceno, quando oxidado altera de laranja para azul originando o catião  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ .<sup>[28]</sup> Tem sido alvo de grande investigação como ligando em síntese orgânica e catálise assimétrica, tendo aplicações em distintas áreas, como material molecular, complexos de transferência de carga e ainda cristais líquidos. Na área da química supramolecular é usado no desenho de drogas<sup>[29]</sup>, dendímeros e polímeros, e como sensor redox.<sup>[30, 31]</sup>

Moléculas como o ferroceno, sensíveis ao estado de oxidação, que podem ser controladas por estímulos exteriores, são uma boa escolha para incorporar em máquinas moleculares ou mesmo em circuito electrónico (electro-interruptor).<sup>[32]</sup> Já se encontram descritos diversos complexos supramoleculares com um ou mais centros redox úteis em aplicações electroquímicas,<sup>[33]</sup> e a sua investigação já foi anteriormente acoplada a chalconas como quimio sensores ópticos<sup>[34]</sup> ou em actividades biológicas.<sup>[35]</sup>

O 4,4'-bipiridilo (Bpy) é da família dos compostos 4,4'-bi-quaternários, mais conhecidos como viologénios. Uma vez descobertas as suas propriedades como indicadores de oxidação-redução, revelaram-se úteis em estudos biológicos.<sup>[36]</sup> A sua electroquímica tem sido largamente revista uma vez que possuem um dos menores potenciais redox (principalmente catódico) em sistemas orgânicos que apresentam grande reversibilidade.<sup>[37]</sup>

Diferem de outros indicadores em diversos aspectos: a cor é exibida na forma reduzida (radical catiónico), quando normalmente a forma oxidada é que apresenta coloração, e o potencial de oxidação-redução é independente do pH.<sup>[38]</sup> Di-catiões de bipiridil absorvem fortemente no UV/Vis, mas na ausência de interacções de transferência de carga, são incolores.<sup>[39]</sup>

Ultimamente têm sido feitas tentativas na construção de dispositivos electroquímicos em substituição dos LEDs e LCDs, e mais uma vez os viologénios revelaram-se bons candidatos devido ao seu comportamento electroquímico reversível, e a notória diferença de cor entre os dois estados de oxidação. Uma vez que a forma radicalar catiónica possui uma forte banda de absorção no visível, são igualmente bons candidatos na investigação de processos fotoelectroquímicos.<sup>[37]</sup> Actualmente têm as mais diferentes aplicações, como transferência electrónica em sistemas de energia solar, herbicidas e filmes electroquímicos.<sup>[36]</sup>

De igual modo que o ferroceno, os viologénios, tendo um potencial redox independente do pH, apresentam de facto a melhor escolha para acoplar a flavílios.

Antes de acoplar compostos electrocrómicos aos flavílios, há que ter em conta dois factores, o  $\text{AH}^+$  pode ser reduzido, tal como a forma da chalcona pode ser oxidada à quinona. Este “input” já foi anteriormente descrito nos flavílios,<sup>[40]</sup> mas implica um dado pH, bem como um grau de substituição específico no caso da chalcona. Com o referido acoplamento as



condicionantes para aplicar um estímulo eléctrico diminuam. Apresentam-se de seguida alguns potenciais oxidação-redução (Tab. 1).

**Tabela 1** – Potenciais oxidação-redução em água (V vs ENH)

Composto (ox/red)	$E^0_{1r}$	$E^0_{2r}$	$E_{1/2r}$	pH
4'-hidroxiflavílio <sup>[41]</sup>	0,056	--	--	--
7,4'-dihidroxiflavílio <sup>[41]</sup>	-0,084	--	--	--
<i>trans</i> -2,5-dihidroxichalcona <sup>[40]</sup>	--	--	-0,11	1
Ferroceno <sup>[42]</sup>	-0,40	--	-0,311	--
1,1'-dimetil-4,4'-bipiridil-1,1'-diínio <sup>[37]</sup>	-0,446*	-0,88 <sup>†</sup>	--	--
4,4'-bipiridil-1,1'-diínio <sup>[37]</sup>	-0,485	--	--	1,5

Não se encontrou na literatura<sup>[43, 44]</sup> os potenciais oxidação-redução dos flavílios/chalconas estudados neste trabalho, pelo que os valores apresentados têm como objectivo uma mera comparação. Por norma só podem ser comparados valores de  $E^0$  entre si, o mesmo para o  $E_{1/2}$ . Mais uma vez e devido à vasta diversidade de apresentação dos dados utilizada nesta área, só se obtiveram os valores apresentados.

Considerando os valores apresentados, do ponto de vista termodinâmico, a obtenção de um flavílio acoplado a um ferroceno provocaria a redução espontânea do primeiro, impossibilitando um “input” redox sem oxidar e/ou reduzir ambos. No caso do ferroceno acoplado a uma chalcona, esta última oxida-se mais facilmente do que o ferroceno, pelo que não é possível obter dois estados redox diferentes com a chalcona no mesmo estado de oxidação.

Relativamente ao viologénio acoplado a um flavílio, não é possível obter dois estados redox diferentes para o viologénio com o flavílio no mesmo estado de oxidação. Quando acoplado a uma chalcona, prevê-se que seja possível reduzir o viologénio sem alterar o estado de oxidação da chalcona, uma vez que, ao já se encontrar reduzida, deverá apresentar um potencial de redução (ainda é passível de novamente reduzida) muito superior.

Desta ultima forma descrita poderá ser possível, adicionar o desejado estímulo redox aos estados multiestados multifuncionais aos sistemas dos flavílios.

\* Independente do pH.

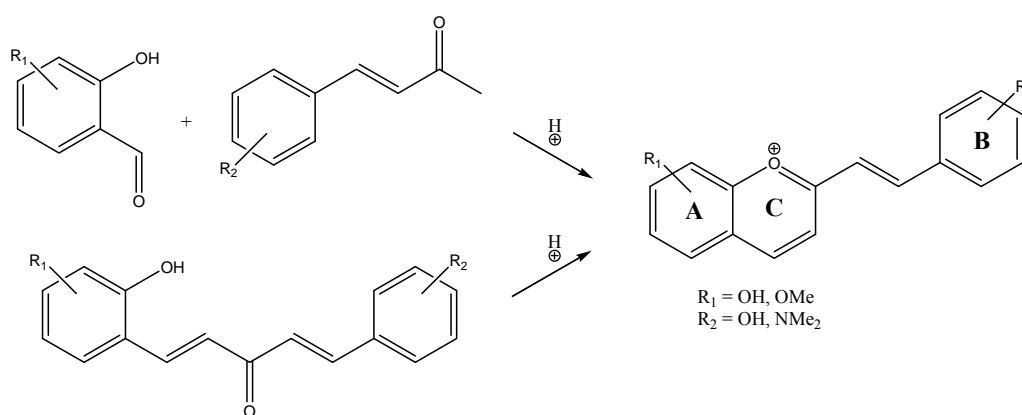
<sup>†</sup> Depende ligeiramente do pH

## II. Resultados e Discussão

Tendo o trabalho apresentado duas componentes distintas, a apresentação e discussão dos resultados será efectuada separadamente, sendo inicialmente discutidos os métodos de síntese e respectiva obtenção dos compostos. Posteriormente, serão apresentados os estudos termodinâmicos e cinéticos intrínsecos aos compostos sintetizados.

### II.1. Síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio

Encontram-se descritos na literatura<sup>[45, 46]</sup> dois métodos de síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio. Por acidificação de di-estiril cetonas ou por condensação de *Claisen-Schmidt* entre uma estiril metil cetona e salicilaldeído ou derivados (Esq. 7), método utilizado no presente trabalho. Os sais 2-estiril-1-benzopirílio podem ser sintetizados com vários grupos funcionais.



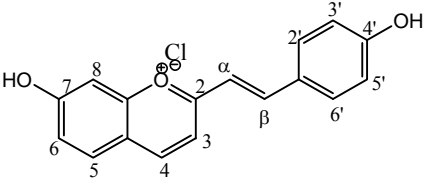
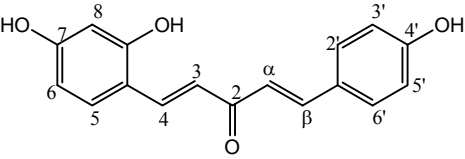
**Esquema 7-** Mecanismo geral de síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio

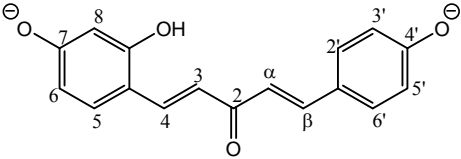
#### II.1.1. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2- (4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS)

Como já referido anteriormente, o cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (**VI**) ou DHS foi sintetizado por condensação entre o 2,4-dihidroxibenzaldeído e *p*-hidroxi-estirilmecetona, tendo sido a sua síntese previamente efectuada pelo grupo de Fotoquímica.

Tendo sido este o composto mais estudado nesta tese, a sua caracterização espectroscópica foi igualmente mais exhaustiva (Tab. 2), de modo a corroborar alguns dos resultados cinéticos obtidos.

**Tabela 2** – Características espectroscópicas do DHS (VI) a diferentes valores de pH's

COMPOSTO	 (VI)		
IV (KBr), $\tilde{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$	3429 (m, O-H) 3047 (m, C-H <sub>Ar</sub> ) 1636, 1618 (f, C=C <sub>Ar</sub> ) 1597, 1548 (m, C=C <sub>Ar</sub> )	1515 (F, C=C <sub>Ar</sub> ) 1347 (f, C=H <sub>Alif</sub> ) 1205 (f, C=H <sub>Ar</sub> ) 1167, 1137 (m, C-O-C)	
<sup>1</sup> H – RMN (DCI/CD <sub>3</sub> OD, pD≈1,0; 400,13 MHz) δ/ppm Espécie AH <sup>+</sup>	8,92 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H3</sub> = 8,6 Hz) 8,50 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,7 Hz) 8,09 (1H, d, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> = 8,8 Hz) 7,86 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,2 Hz) 7,84 (1H, d, H <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3-H4</sub> = 8,6 Hz) 7,48 (1H, s, H <sub>8</sub> ) 7,45 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,8 Hz) 7,36 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 8,8 Hz) 6,95 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,4 Hz)		
MS-EI+ m/z (%)	57,069 (100) 69,069 (55) 83,082 (50)	160,052 (50) 264,080 (30)	265,084 [M] <sup>+</sup> (20) 266,092 (25)
AE	calculada para C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> Cl(1/2)H <sub>2</sub> O: C 65,92; H 4,56 determinou-se: C 65,71; H 4,88		
COMPOSTO			
<sup>1</sup> H – RMN (D <sub>2</sub> O/CD <sub>3</sub> OD, pD≈5,6; 400,13 MHz) δ/ppm Espécie EE Ct	7,87 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H3</sub> = 15,9 Hz) 7,57 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,8 Hz) 7,51 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,4 Hz) 7,47 (1H, d, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> = 8,6 Hz) 7,03 (1H, d, H <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3-H4</sub> = 15,4 Hz) 6,99 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,2 Hz) 6,81 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,6 Hz) 6,38 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 8,2 Hz) 6,30 (1H, d, H <sub>8</sub> )		

COMPOSTO	
<b><sup>1</sup>H – RMN</b> <b>(NaOD/CD<sub>3</sub>OD,</b> <b>pD≈12,0; 400,13</b> <b>MHz)</b> <b>δ/ppm</b> <b>Espécie EE Ct<sup>2-</sup></b>	8,52 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H3</sub> = 15,4 Hz) 7,48 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,4 Hz) 7,37 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,6 Hz) 7,27 (1H, d, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> = 8,8 Hz) 7,15 (1H, d, H <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3-H4</sub> = 15,5 Hz) 6,59 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,4 Hz) 6,55 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,6 Hz) 5,98 (1H, s, H <sub>8</sub> ) 5,96 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 9,1 Hz)

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN a diferentes valores de pH, massa por impacto electrónico e análise elementar.

Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração O-H, as bandas de vibração da dupla C=C, aromáticas e alifáticas, bem como as bandas de vibração C-O-C do anel C.

Pela análise do espectro de <sup>1</sup>H-RMN a pH≈1, pode verificar-se a campo mais baixo existência do H<sub>4</sub> a 8,92 ppm, característico nos compostos flavílio,<sup>[10]</sup> e facilmente identificável pela sua multiplicidade devido ao acoplamento com o H<sub>3</sub> (COSY).

Comparativamente com os sais 2-fenil-1-benzopirílio, os sais 2-estiril-1-benzopirílio possuem mais dois dupletos dos protões *trans*, respectivos à nova dupla ligação entre os anéis C e B. Como tal, o sinal a 8,50 e a 7,45 ppm atribuídos ao H<sub>β</sub> e H<sub>α</sub> respectivamente, confirma a presença dessa mesma dupla ligação *trans* devido à constante de acoplamento na ordem dos 15 Hz.<sup>[47]</sup> A sua distinção, uma vez que ambos têm a mesma integração, foi possível devido à maior desblindagem do H<sub>β</sub> (posição 4 em relação à carga do oxónio) encontrando-se assim a campo mais baixo do que o H<sub>α</sub> e a uma interacção com um duplete no anel B no espectro de NOESY (ver abaixo).

O sinal a 8,09 e a 7,36 ppm foram atribuídos ao H<sub>5</sub> e H<sub>6</sub> respectivamente, novamente identificáveis pela sua multiplicidade. A distinção entre os dois protões foi possível devido a uma constante *meta* mal resolvida que o H<sub>6</sub> possui com o H<sub>8</sub>. Uma vez identificado o H<sub>6</sub>, identificou-se o H<sub>5</sub> (COSY). Por fim, restam os quatro protões do anel B, dois dupletos, identificáveis devido à sua integração para o dobro, comparativamente com os sinais anteriormente analisados, a 7,86 e 6,95 ppm, somente passíveis de identificar como H<sub>2'6'</sub> e H<sub>3'5'</sub> respectivamente, devido às interacções espaciais (NOESY) existentes entre H<sub>β</sub> e H<sub>2'6'</sub>.

Para confirmar a existência de duas ligações *trans* na di-estiril cetona formada pelos equilíbrios ácido-base, foi efectuado um  $^1\text{H}$ -RMN a  $\text{pH} \approx 5,6$ . Nesta forma, tem-se a abertura do anel C, passando a dupla ligação dos protões  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_4$  de cíclica aromática a alifática. Pela análise do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, é possível confirmar a existência de uma nova dupla ligação *trans* entre os protões  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_4$  a 7,87 e 7,03 ppm respectivamente, devido à constante característica de acoplamento *trans* ( $\approx 15 \text{ Hz}$ ).<sup>[47]</sup> Os sinais a 7,57 e a 6,99 ppm foram atribuídos ao  $\text{H}_\beta$  e  $\text{H}_\alpha$  respectivamente, ambos com uma constante na ordem dos 15 Hz, confirmando mais uma vez a presença de dupla ligação *trans* inicial. Os dois conjuntos apresentados foram distinguidos entre si com base no acoplamento espacial de  $\text{H}_4$  com  $\text{H}_5$ .

A 7,52 e 6,81 ppm encontram-se os  $\text{H}_{2',6'}$  e  $\text{H}_{3',5'}$  respectivamente, novamente identificáveis pela sua integração. O sinal a 6,38 ppm é facilmente atribuído ao  $\text{H}_6$ , devido ao acoplamento com  $\text{H}_5$  a 7,47 ppm e a uma constante *meta* mal resolvida com  $\text{H}_8$ , a 6,30 ppm.

Por fim, a mesma confirmação das duas ligações *trans* na di-estiril cetona di-ionizada foi requerida, pelo que se efectuou um  $^1\text{H}$ -RMN a  $\text{pH} \approx 12$ . Mais uma vez se constata a presença de duas ligações *trans* no conjunto de sinais a 8,52 e 7,15 ppm correspondentes aos protões  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_4$ , e os sinais a 7,48 e 6,55 ppm correspondentes aos protões  $\text{H}_\beta$  e  $\text{H}_\alpha$  respectivamente. A 7,37 e 6,59 ppm encontram-se os  $\text{H}_{2',6'}$  e  $\text{H}_{3',5'}$  respectivamente, novamente identificáveis pela sua integração.

Mais uma vez, devido a uma constante *meta* mal resolvida foi identificado o  $\text{H}_6$  a 5,96 ppm que por sua vez permitiu identificar o  $\text{H}_5$  a 7,27 e o  $\text{H}_8$  a 5,97 ppm.

A obtenção do composto foi confirmada por massa (impacto electrónico) e análise elementar.

### II.1.2. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS)

A síntese do cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (**VII**) ou DAS foi efectuada por condensação entre o 2,4-dihidroxibenzaldeído e *p*-dimetilaminoestirilmetilcetona na presença de ácido clorídrico gasoso.

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV,  $^1\text{H}$ -RMN a diferentes valores de pH, MALDI-TOF MS e análise elementar (Tab. 3).

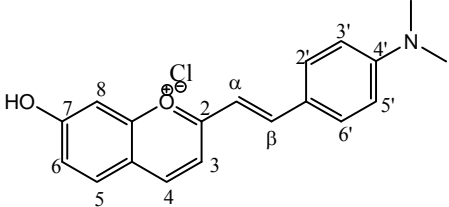
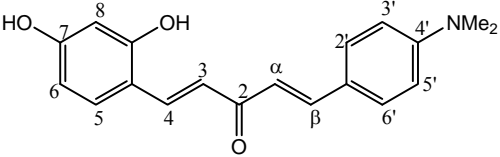
Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração O-H, as bandas de vibração da dupla  $\text{C}=\text{C}$ , aromáticas e alifáticas, bem como as bandas de vibração N-C e C-O-C referentes ao anel C.<sup>[47]</sup>

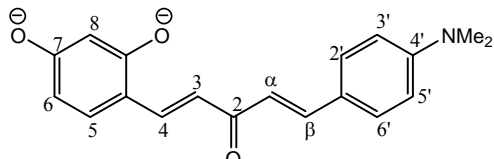
Verifica-se mais uma vez a existência a campo mais baixo, o  $\text{H}_4$  a 8,23 ppm, novamente atribuído pela sua multiplicidade. A 7,38 e 6,58 ppm, os  $\text{H}_\beta$  e  $\text{H}_\alpha$  respectivamente, que mais uma

vez confirmam a presença de uma dupla ligação *trans* devido à constante de acoplamento na ordem dos 15 Hz. O sinal a 7,26 e 6,53 ppm foram atribuídos ao H<sub>5</sub> e H<sub>6</sub> respectivamente, com base na sua multiplicidade e integração. Neste caso não foi obtida uma constante *meta* no caso do H<sub>6</sub>, mas é possível a sua distinção devido ao alargamento dos picos no caso deste último.

A 7,07 e 6,86 ppm encontram-se os H<sub>2'</sub>,<sub>6'</sub> e H<sub>3'</sub>,<sub>5'</sub> respectivamente, identificáveis pela sua integração e multiplicidade. Tal como no caso anterior foram distinguidos devido às interações espaciais (NOESY) existentes entre H<sub>β</sub> e H<sub>2'</sub>,<sub>6'</sub>.

**Tabela 3** - Características espectroscópicas do DAS (VII) a diferentes valores de pH's

COMPOSTO	 <p style="text-align: right;">(VII)</p>
IV (KBr), $\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> 3400 (m, O-H)  3037 (m, C-H<sub>Ar</sub>)  1617, 1578 (f, C=C<sub>Ar</sub>)  1519 (F, C=C<sub>Ar</sub>) </div> <div> 1342 (f, C=H<sub>Alif</sub>)  1222 (f, N-C)  1170, 1133 (m, C-O-C) </div> </div>
MALDI-TOF -MS (m/z)	calculada para C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N: 292,13 (100%); determinou-se: 292,6 [M] <sup>+</sup> (100%); 293,6 [M-H] <sup>+</sup> (65%); 291,6 [M+H] <sup>+</sup> (20%)
AE	calculada para C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (3/2)H <sub>2</sub> O: C 58,32; H 5,67; N 3,58 determinou-se: C 57,98; H 5,53; N 3,65
COMPOSTO	
<sup>1</sup> H – RMN (DCI/D <sub>2</sub> O, pD≈1,0, 400,13 MHz) δ/ppm Espécie AH <sup>+</sup>	8,23 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H3</sub> = 8,3 Hz) 7,38 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,9 Hz) 7,26 (1H, d, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> = 8,9 Hz) 7,07 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,4 Hz) 7,04 (1H, d, H <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3-H4</sub> = 8,7 Hz) 6,86 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,3 Hz) 6,61 (1H, s, H <sub>8</sub> ) 6,58 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 16,2 Hz) 6,53 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 9,2 Hz) 2,60 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )

COMPOSTO	
<sup>1</sup> H-RMN (NaOD/CD <sub>3</sub> OD, pD≈12,0; 400,13 MHz) δ/ppm Espécie <i>EE</i> Ct <sup>2-</sup>	8,46 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H3</sub> = 15,0 Hz) 7,53 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,6 Hz) 7,49 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,8 Hz) 7,33 (1H, d, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H6</sub> = 8,9 Hz) 7,16 (1H, d, H <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3-H4</sub> = 15,6 Hz) 6,76 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,6 Hz) 6,53 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,2 Hz) 5,97 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 8,8 Hz) 2,94 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )

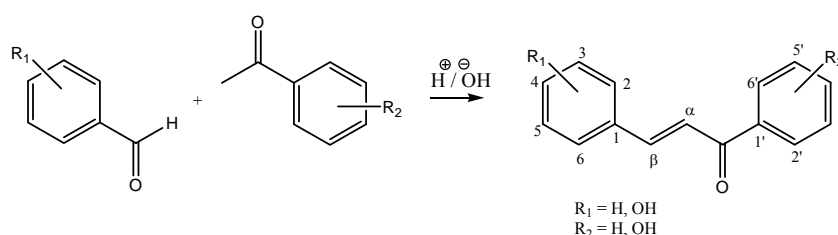
Uma vez já identificado o H<sub>4</sub>, a identificação do H<sub>3</sub> a 7,04 ppm foi possível com o auxílio de um COSY. A 6,61 ppm, facilmente identificável sendo o único duplete existente, encontra-se o H<sub>8</sub>. Finalmente a 2,60 ppm, característico de prótons alifáticos, encontra-se o sinal referente aos prótons N-CH<sub>3</sub>.

O espectro a pH≈12 foi efectuado em CD<sub>3</sub>OD devido à elevada precipitação da chalcona em água. O espectro não será descrito, uma vez que é muito semelhantes ao caso anteriormente descrito (composto **VI**), mas é de salientar novamente a existência das duas ligações duplas *trans*.

## II.2. Síntese de chalconas

Com vista a um estudo mais aprofundado dos sais 2-estiril-1-benzopirílio, procedeu-se à síntese de diversas chalconas, mas sem o grupo OH na posição 2 que permite o fecho do anel **C** e retorno ao flavílio.

Encontram-se descritos na literatura<sup>[48-52]</sup> alguns métodos de síntese das mesmas, sendo o método mais usual a condensação de *Claisen-Schmidt*, entre a acetofenona com derivados do benzaldeído. As sínteses de chalconas por esta via são normalmente feitas em meio ácido ou básico (Esq. 8).



Esquema 8 – Mecanismo geral de síntese de chalconas

Seguiu-se inicialmente o procedimento descrito por Vyvyan *et al.*<sup>[48]</sup>, em meio básico. Tentou-se igualmente um método descrito por Blackwell *et al.*<sup>[53]</sup> igualmente em meio básico mas usando micro-ondas, mas tal como no primeiro caso, nunca se verificou total consumo do material de partida, existindo até neste último caso, diversos produtos laterais, pelo que nunca se efectuou o seu isolamento.

Tentou-se por fim em meio ácido, sendo a reacção praticamente imediata, tendo sido efectuado isolamento por coluna cromatográfica somente na síntese do (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona, na qual se usou excesso de 4'-hidroxiacetofenona.

### II.2.1. Síntese de (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (VIII)

Como já referido, o mecanismo geral da reacção é entre um aldeído e uma cetona, também denominada de reacção *Claisen-Schmidt*,<sup>[54]</sup> onde o carbono  $\alpha$  à cetona é adicionado ao carbonilo do aldeído.

O produto foi identificado e confirmado por c.c.f. e pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN e <sup>13</sup>C-RMN, MALDI-TOF MS e análise elementar (Tab. 4). Por c.c.f. é de notar o aparecimento de uma nova mancha amarela muito intensa e fluorescente com *rf* inferior aos materiais de partida, uma vez tratar-se de um composto menos polar do que os que o originaram.

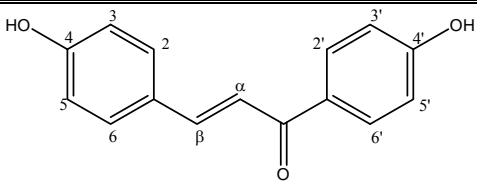
Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração O-H e as bandas de vibração da dupla C=C aromáticas. É possível verificar a presença de uma banda a 1643 cm<sup>-1</sup> característica do *stretching* de uma cetona, que se encontra deslocada para zonas de energia de vibração muito inferiores aos grupos carbonilo *standard* devido ao efeito electrodoador dos anéis benzénicos, enfraquecendo a ligação C=O.

Pela análise do <sup>1</sup>H-RMN, os protões alifáticos são facilmente identificáveis pela sua integração e constante de acoplamento, confirmando a presença de uma dupla ligação *trans* entre H<sub>β</sub> e H<sub>α</sub> a 7,7 e 7,55 ppm respectivamente. Os restantes quatro dupletos cada um a integrar para dois protões são correspondentes aos anéis benzénicos, somente passíveis de identificar com o auxílio do COSY. Os protões em posição *meta* ao grupo hidroxilo do anel **B** são os que sofrem maior desblindagem por efeito dativo ao grupo enol, seguidos pelos mesmos protões do anel **A**. A diferença entre si deve-se à maior ou menor proximidade de um grupo eletroatractor, o carbonilo, pelo que os sinais a 7,99 e 7,60 ppm correspondem aos H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> e H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub> respectivamente. Os restantes protões aromáticos sofrem o efeito anisotrópico do grupo carbonilo encontrando-se a 6,88 e 6,83 ppm os H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub> e H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> respectivamente.

A obtenção do composto e respectivo grau de pureza foi confirmada por MALDI-TOF MS e análise elementar.



**Tabela 4** – Características espectroscópicas de (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (**VIII**)

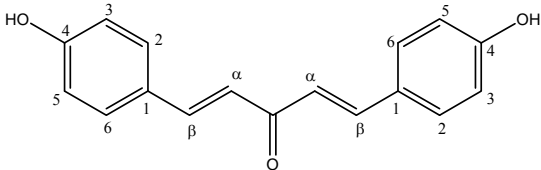
COMPOSTO	 ( <b>VIII</b> )	
<b>IV (KBr), <math>\tilde{\nu}</math> <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	3303 (m, O-H) 3058 (m, C-H <sub>Ar</sub> ) 1643 (F, C=O) 1602 (F, C=C <sub>trans</sub> )	1582, 1551, 1508 (F, C=C <sub>Ar</sub> ) 1344 (m, O-H <sub>2</sub> ) 1215, 1162 (F, C=C <sub>Ar</sub> 1,4disubs)
<b><sup>1</sup>H – RMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b>	7,99 (2H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,6 Hz) 7,70 (1H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,5 Hz) 7,60 (2H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2,H6,-H3,H5</sub> = 8,1 Hz) 7,54 (1H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,2 Hz) 6,88 (2H, d, H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 8,5 Hz) 6,83 (2H, d, H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3,H5-H2,H6</sub> = 8,3 Hz)	
<b><sup>13</sup>C – RMN (CD<sub>3</sub>OD, 100,62 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b>	191,02 (C=O) 163,64 (C <sub>4'</sub> ) 161,35 (C <sub>4</sub> ) 145,71 (C <sub>β</sub> ) 132,17 (C <sub>2'</sub> , C <sub>6'</sub> ) 131,62 (C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> )	131,13 (C <sub>1'</sub> ) 127,83 (C <sub>1</sub> ) 119,51 (C <sub>α</sub> ) 116,83 (C <sub>3'</sub> , C <sub>5'</sub> ) 116,32 (C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> )
<b>MALDI-TOF -MS (m/z)</b>	calculada para C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> : 240,08 (100%); determinou-se: 241,1 (100%) [M+H] <sup>+</sup> ; 242,1 (21,5%)[M+2H] <sup>+</sup>	
<b>AE</b>	calculada para C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> : C 74,99; H 5,03 determinou-se: C 74,67; H 5,30	

## II.2.2. Síntese de (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (**IX**)

Uma vez obtida a chalcona (**VIII**) procedeu-se à síntese da chalcona derivada de sais 2-estiril-1-benzopirílio, por equilíbrios ácido-base, mais uma vez sem o grupo OH na posição 2.

O produto foi identificado e confirmado por c.c.f. e pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN, AE e MALDI-TOF MS (Tab. 5). Novamente, por c.c.f. é de notar o aparecimento de uma nova mancha amarela muito intensa e fluorescente com rf inferior aos materiais de partida, uma vez tratar-se de um composto menos polar do que os o originaram.

**Tabela 5** - Características espectroscópicas de  
(1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (**IX**)

COMPOSTO			(IX)
IV (KBr), $\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	3323 (m, O-H) 1633 (m, C=O) 1596 (F, C=C <sub>trans</sub> )	1512 (m, C=C <sub>Ar</sub> ) 1354, 1278 (m, O-H <sub>2</sub> <sup>o</sup> ) 1169, 1121 (F, C=C <sub>Ar 1,4-isub</sub> )	
<sup>1</sup> H – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 400,13 MHz) δ/ppm	7,69 (2H, d, H <sub>β</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hβ-Hα</sub> = 15,7 Hz) 7,55 (4H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2,H6-H3,H5</sub> = 6,0 Hz) 7,04 (2H, d, H <sub>α</sub> , <sup>3</sup> J <sub>Hα-Hβ</sub> = 15,4 Hz) 6,81 (4H, d, H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3,H5-H2,H6</sub> = 6,3 Hz)		
MALDI-TOF -MS (m/z)	calculada para C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> : 266,09 (100%); determinou-se: 267,1 (100%) [M+H] <sup>+</sup> ; 268,1 (28,4%) [M+2H] <sup>+</sup>		
AE	calculada para C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> : C 76,68; H 5,30 determinou-se: C 76,75; H 5,41		

Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração O-H, as bandas de vibração da dupla C=C aromáticas, bem como a banda característica do *stretching* de uma cetona a 1633 cm<sup>-1</sup>. Esta banda encontra-se deslocada para zonas de energia de vibração inferiores devido ao efeito electrodoador dos dois grupos *p*-hidroxi-estiril adjacentes ao grupo carbonilo que tornam a ligação C = O mais fraca.

Por <sup>1</sup>H-RMN, os prótons β e α ao carbonilo a 7,69 e a 7,04 ppm respectivamente, são facilmente identificáveis devido à sua integração e à constante de acoplamento de 15 Hz, característica de prótons *trans*.<sup>[47]</sup> A diferença entre os dois conjuntos apresentados deve-se à maior proximidade dos H<sub>β</sub> do anel benzénico, sofrendo uma maior desblindagem.

Os dois dupletos a 7,55 e 6,81 ppm, para além de integrarem para o dobro dos dupletos inicialmente referidos, apresentam valores característicos de constantes de acoplamento geminais. Não foi necessário recorrer a um COSY para fazer a atribuição aos respectivos prótons. Sendo a molécula simétrica, já se esperava dois dupletos para os prótons aromáticos. A diferença entre os prótons H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> e os H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, é que estes últimos se encontram em posição meta ao grupo hidroxilo, havendo uma maior densidade electrónica em torno destes núcleos, deslocando-os para campo mais alto.

Não se percebe a razão pela qual não foi possível a síntese de chalconas pelo método descrito por Vyvyan *et al.*, mas é de constatar que o método descrito não inclui nenhuma hidroxichalcona.

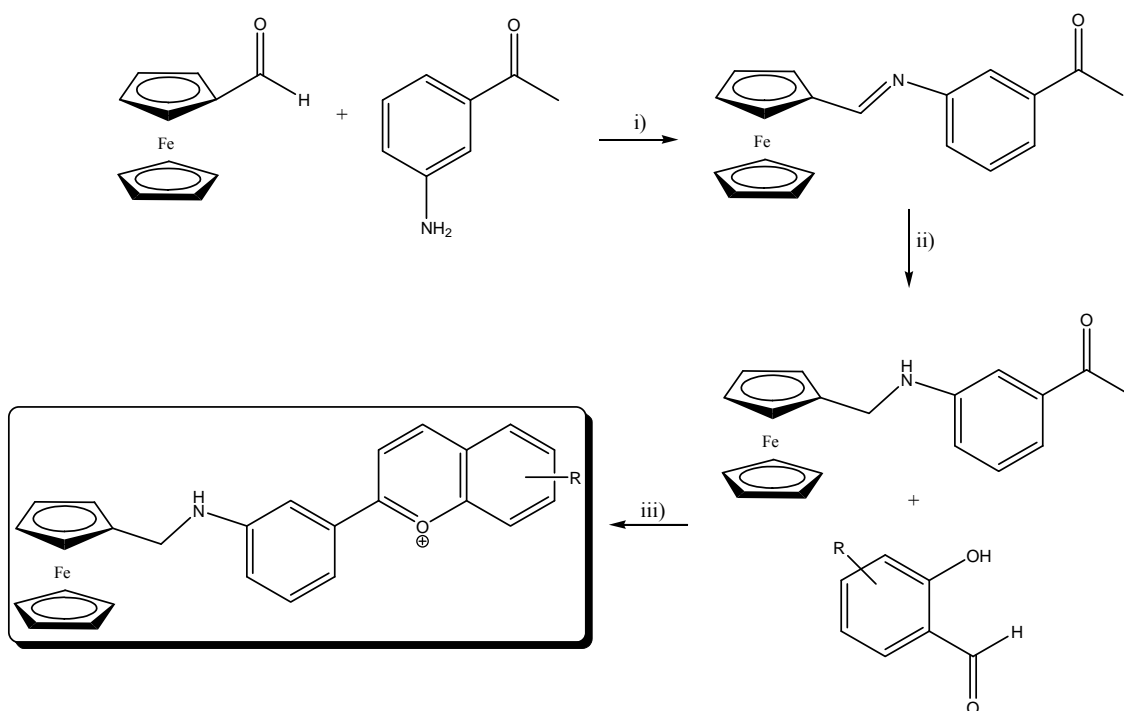
Existem diversas condensações aldólicas descritas na literatura, normalmente em meio básico, meio este onde é possível a obtenção da hidroxi-chalcona, tendo até já sido anteriormente sintetizado pelo grupo de Fotoquímica,<sup>[40]</sup> onde se dá a eliminação de uma molécula de água, pelo que não será este o passo limitante da reacção. É possível que as posições de substituição escolhidas favoreçam a formação de quinonas, impedindo a formação do produto pretendido.

De salientar que as sínteses efectuadas, em meio ácido apresentam bons rendimentos, de **47** e **84%** respectivamente, sendo menor no primeiro caso, devido à purificação efectuada e a grandes perdas durante a execução experimental, pelo que se pode concluir que é um bom método de síntese de hidroxichalconas com o referido grau de substituição.

### II.3. Síntese de sais de flavílio com propriedades electroquímicas - Ferroceno

Existem descritos na literatura diversos métodos de síntese para acoplar um ferroceno a grupos orgânicos, como um benzeno. A molécula-alvo seria substituir um flavílio na posição 4' com um ferroceno, na tentativa de se sintetizar um composto multifuncional, acidocrómico, fotocrómico e eléctrocrómico.

Propôs-se a via sintética que se segue (Esq. 9).



**Esquema 9** – Via sintética de acoplamento do flavílio ao ferroceno  
i) Éter etílico P.A. ii) NaCH<sub>3</sub>CN/CH<sub>3</sub>CN iii) CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II.3.1. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (X)

Wang *et al.*<sup>[55]</sup> descreve uma síntese semelhante, condensações de diacil-ferrocenos com anilinas ou benzilaminas, pelo que se seguiu este método de síntese no primeiro passo reaccional.

A síntese de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (X) partiu do ferrocenaldeído por substituição nucleófila com a 3-aminoacetofenona.

A formação de iminas normalmente requer um ácido em quantidades catalíticas, sendo que na sua ausência a reacção demora mais tempo a ocorrer, razão pela qual, só se verificou consumo total do material de partida ao fim de 3 dias.<sup>[56]</sup>

Após o ataque nucleófilo da amina primária, verifica-se um passo intermediário zwitteriónico, dependente do pH e por fim a desidratação origina o produto pretendido. Uma vez escolhido um método sintético com base num artigo que não condiciona o pH, e tendo em conta que as primeiras reacções efectuadas não demonstraram grande eficiência, efectuaram-se estudos de solventes, desde acetonitrilo, tolueno, concluindo-se que a reacção apresentava uma maior pureza quando efectuada em éter etílico.

A presença de peneiros moleculares no meio reaccional é importante para remover a água libertada durante a reacção, impedindo a mesma de um ataque nucleófilo à imina, que voltaria a formar os materiais de partida.

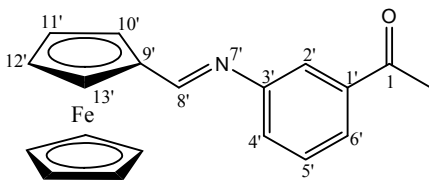
O produto foi identificado e confirmado por c.c.f. e pelas espectroscopias de <sup>1</sup>H-RMN e <sup>13</sup>C-RMN (Tab. 6).

Por <sup>1</sup>H-RMN, o sinal a 8.52 ppm correspondente ao protão da imina confirma a obtenção do composto pretendido, bem como a ausência do protão do ferrocenaldeído, e dos NH<sub>2</sub>, nem sempre visíveis, que nos indica a requerida substituição.

A 7,86 ppm foi identificado o H<sub>6</sub> devido à sua integração e multiplicidade, o mesmo para os restantes, a 7,75 ppm o H<sub>2</sub>, único singleto na zona aromática e finalmente a 7,53 e 7,44 ppm o H<sub>5</sub> e H<sub>4</sub>, um triplete e um duplete respectivamente, com as constantes de acoplamento geminais.

O ferroceno mono-substituído apresenta sinais típicos, dois singletos que integram para dois protões cada, a campo mais baixo, referente ao anel substituído, e um singleto que integra para cinco protões quimicamente semelhantes do anel não substituído. Observando a tabela 6, pode verificar-se que os mesmos sinais foram identificados, a 4,86 ppm o singleto referente aos protões em posição α à substituição, a 4,60 ppm, os restantes protões do anel substituído e por fim, a 4,29 ppm, os cinco protões do anel não substituído. A 2,64 ppm encontra-se o sinal referente aos protões alifáticos COCH<sub>3</sub>.

**Tabela 6** – Características espectroscópicas de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (**X**)

COMPOSTO	
<sup>1</sup> H – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 400,13 MHz) δ/ppm	8,52 (1H, s, HC=N) 7,86 (1H, d, H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H6-H5</sub> = 7,7 Hz) 7,75 (s, 1H, H <sub>2</sub> ) 7,53 (1H, t, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H5-H4, H5-H6</sub> = 7,8 Hz) 7,44 (1H, d, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H4-H5</sub> = 7,9 Hz) 4,86 (2H, s, H <sub>9</sub> , H <sub>12</sub> ) 4,60 (2 H, s, H <sub>10</sub> , H <sub>11</sub> ) 4,29 (5H, s, H <sub>13</sub> , H <sub>14</sub> , H <sub>15</sub> , H <sub>16</sub> , H <sub>17</sub> ) 2,64 (3H, s, COCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 100,62 MHz) δ/ppm	166,13 (HC=N) 130,83 (C <sub>4</sub> ) 126,7 (C <sub>6</sub> ); 121,32 (C <sub>2</sub> ) 73,21 (C <sub>9</sub> , C <sub>12</sub> ) 70,56; 69,83; 68,89 (C <sub>10</sub> , C <sub>11</sub> , C <sub>13</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>15</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub> ) 26,86 (CH <sub>3</sub> )

As iminas costumam ser ligações instáveis, mas neste caso, uma vez que se encontra ligada a um grupo fenil que permite a deslocalização da dupla ligação da imina, tem-se uma diminuição da carga parcial positiva no carbono, tornando-o menos susceptível a ataques nucleófilos, tornando passível obter o produto pretendido.

### II.3.2. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanamina)-acetofenona

O segundo passo de síntese é a redução da imina, sendo que o processo global desde o carbonilo à amina, se denomina de aminação redutiva. Novamente seguiu-se um procedimento descrito por Wang *et al.* sobre metilações redutivas de ferroceniminas.<sup>[33, 57]</sup>

Uma vez que a ligação C=N é geralmente instável, pensou-se que um agente redutor suave servisse para esta redução, pelo que se utilizou cianoborohidreto de sódio (NaCNBH<sub>3</sub>).

A reacção foi seguida por TLC, verificando-se o aparecimento de uma nova mancha com *r<sub>f</sub>* ligeiramente inferior ao material de partida. Após o devido *work-up* com água, efectuou-se nova TLC para verificar o grau de pureza do produto, aquando se verificou a hidrólise total do produto aos respectivos materiais de partida.

Tentou-se redução *in situ* novamente com cianoborohidreto de sódio, obtendo-se igualmente o mesmo resultado. Por fim, tentou-se um *work-up* diferente, que não implicasse a adição de água para destruir a agente redutor em excesso, uma vez que poderia ser a adição desta a responsável pela hidrólise. Adicionou-se 2-propanol, que destrói igualmente o cianoborohidreto de sódio, mas é menos nucleófilo do que a água, e levando directamente à secura, ou por filtração e levando à secura.

Nenhum destes métodos permitiu a obtenção do produto pretendido, pelo que se desistiu da via sintética proposta.

## II.4. Síntese de sais de flavílio com propriedades electroquímicas - Viologénio

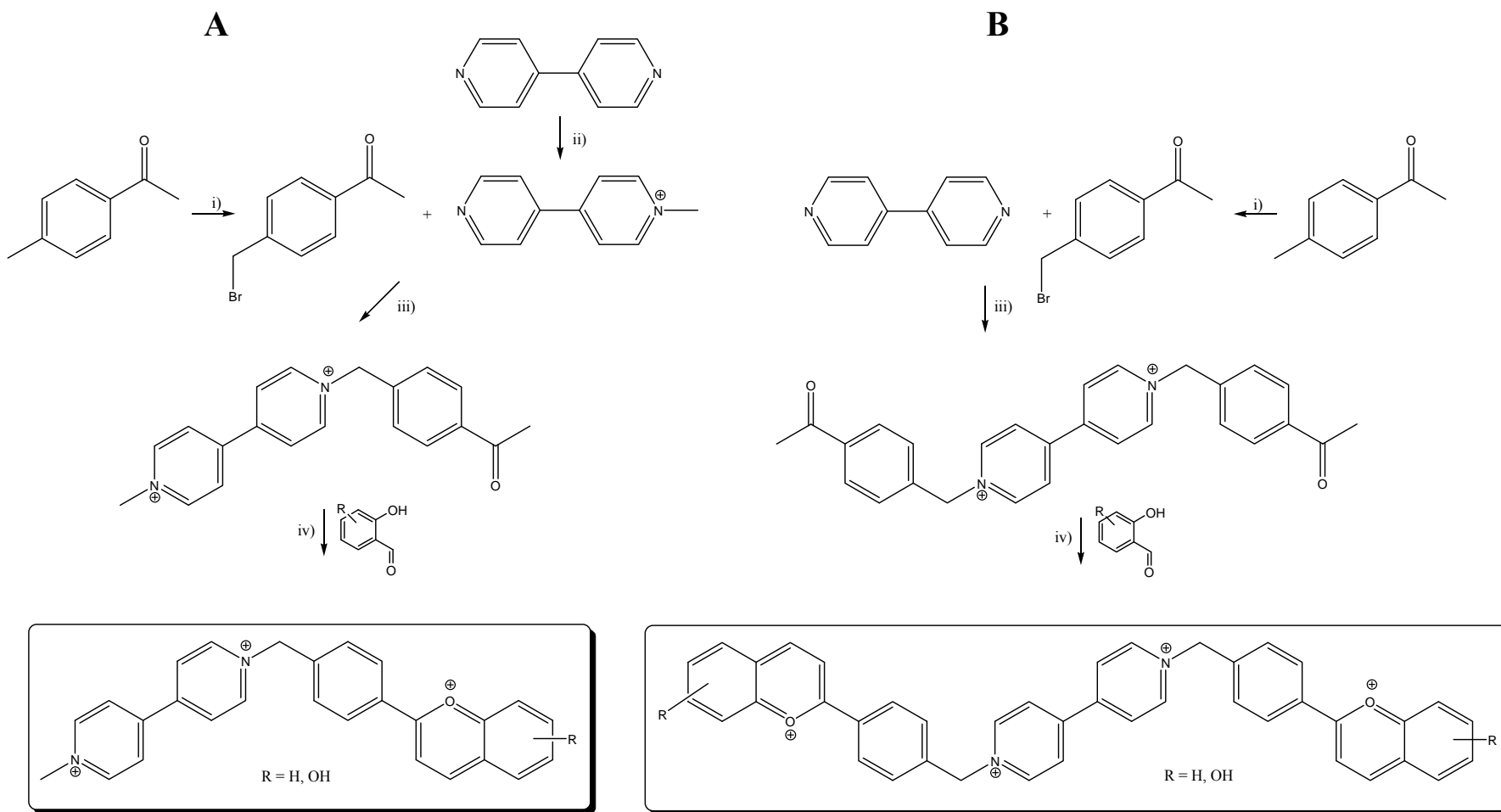
Uma vez não conseguido o acoplamento do ferroceno a um flavílio, não se desistiu do objectivo, tentando-se com um composto redox diferente, o viologénio. Propôs-se a seguinte via sintética (Esq. 10).

Inicialmente pensou-se em substituir directamente uma posição do flavílio com um bom grupo de saída, de modo a acoplá-lo ao viologénio num único passo reacçãoal. Sendo o nucleófilo uma amina terciária, di-substituição não seria um problema. O problema poderia surgir com um ataque do viologénio na posição 2, levando à abertura do anel C do flavílio.

Uma vez que a síntese do flavílio teria de ser o último passo reacçãoal, acoplar ao viologénio derivados da acetofenona ou do benzaldeído e posterior condensação para a formação do flavílio originaria o produto pretendido. Sendo um aldeído mais electrófilo do que uma cetona, optou-se pelo acoplamento da acetofenona, diminuindo mais uma vez a possibilidade de formação de produtos secundários. Finalmente, a condensação deste último com derivados do benzaldeído, originaria os produtos pretendidos.

Iniciou-se a síntese pela via **A**, mas o triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (**XII**) revelou-se algo difícil de isolar com bons rendimentos e grau de pureza. É complicado o controlo da *N*-metilação, e mesmo com o agente metilante em quantidades catalíticas, obtém-se maioritariamente produto dimetilado, pelo que foi dedicado mais tempo à via **B**.

Os compostos pretendidos foram obtidos, tanto por uma via como por outra, e ambas são igualmente importantes porque possibilitam o acoplamento de compostos ácido e/ou fotocromicos a compostos electrocromicos. A existência da via **A** mostra ser possível (num futuro) uma síntese semelhante, um viologénio di-substituído com diferentes flavílios, podendo originar uma imensa variedade de cores e comportamentos.



**Esquema 10** - Via sintética de acoplamento de flavílios ao viologénio. Via **A** (lado esq.) e via **B** (lado dto.).  
i) NBS/AIBN/ $\text{CCl}_4$  ii) trifluormetanossulfato de metilo/Éter etílico seco iii) DMF/refluxo iv)  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$

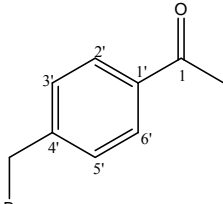
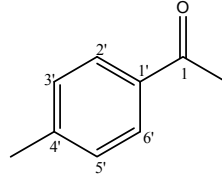
### II.4.1. Síntese de 4'-bromometilacetofenona (XI)

Iniciou-se a via sintética pela síntese da 4'-bromometilacetofenona, por mono-bromação da 4'-metilacetofenona. Esta síntese foi adaptada de um procedimento descrito por *Leventis et al.*<sup>[58]</sup>

As bromações são normalmente efectuadas por substituição nucleófila ou por adição radicalar,<sup>[56]</sup> sendo que no caso em questão a única hipótese seria por adição radicalar. Apesar do radical intermediário ser mais estável no grupo metil  $\alpha$  ao carbonilo, a adição ocorre no grupo metil da posição 4' devido à elevada reactividade do referido radical.

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN e MALDI-TOF MS (Tab. 7). Pelo espectro de IV foi possível identificar as bandas de vibração da dupla C=C aromáticas, C-H aromáticas e alifáticas, bem como a banda característica do *stretching* de uma cetona a 1682 cm<sup>-1</sup>. Esta banda encontra-se deslocada para zonas de energia de vibração inferiores comparativamente com os carbonilos *standard*,<sup>[47]</sup> devido ao efeito de ressonância que faz com o grupo fenil, tornando a ligação C = O mais fraca.

**Tabela 7** – Características espectroscópicas da 4'-bromometilacetofenona (XI) e da 4'-metilacetofenona

COMPOSTO	 (XI)	
IV (NaCl), $\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	3344 (f, C=O overtones) 3003 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1682 (F, C=O) 1606, 1573 (m, C=C <sub>Ar</sub> ) 1411 (m, C-H <sub>Alif</sub> ) 1358 (m, CH <sub>3</sub> -CO) 1266 (F, cetona alquilica)	-----
<sup>1</sup> H – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 400,13 MHz) $\delta$ /ppm	7,93 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,1 Hz) 7,48 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 7,9 Hz) 4,50 (2H, s, CH <sub>2</sub> ) 2,60 (3H, s, COCH <sub>3</sub> )	7,86 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 7,8 Hz) 7,26 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 7,6 Hz) 2,58 (3H, s, COCH <sub>3</sub> ) 2,42 (3H, s, CH <sub>3</sub> )
MALDI-TOF -MS (m/z)	calculada para C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrO: 211,98 (100%); determinou-se: 211,1 [M-H] <sup>+</sup> (33,5%); 212,1 [M] <sup>+</sup> (5%)	-----



Por  $^1\text{H}$ -RMN, os sinais a 7,93 e 7,48 ppm correspondentes aos  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$  e  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$ , respectivamente, são facilmente identificáveis com base na sua integração e desvio químico. Comparativamente com os mesmos prótons do material de partida, a 7,86 e 7,26 ppm respectivamente, verifica-se um deslocamento para campo mais alto provocado pelo efeito eletroatractor do bromo, que deslinda os prótons aromáticos. O mesmo efeito é verificado no sinal a 4,50 ppm que integra para dois prótons e que no material de partida integra para três prótons encontrando-se a 2,42 ppm. Por fim a 2,60 ppm, o sinal correspondente aos  $\text{COCH}_3$  que no material de partida se encontram a 2,58 ppm, sofrem um efeito de desblindagem quase nulo comparativamente com os referenciados anteriormente.

Todos os dados apresentados confirmam a obtenção do produto. O rendimento apesar de elevado (82,9%), não foi superior uma vez que não se consumiu todo o material de partida, isolado com rendimento de 11,5%. Ao parar a reacção antes do consumo total do material de partida impediu-se poli-bromação.

#### II.4.2. Síntese de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (XII)

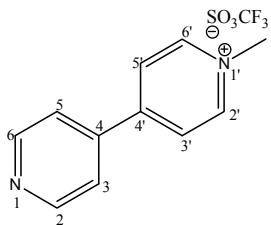
A síntese de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (XII) partiu do 4,4'-bipiridilo na presença de um forte agente metilante, o trifluormetanosulfato de metilo. A reacção foi seguida por TLC de modo a parar a mesma aquando se tivesse o máximo de produto mono *N*-metilado, e o mínimo de produto dimetilado.

Uma amina terciária é um forte nucleófilo, e mesmo em quantidades catalíticas de agente metilante revelou-se mais fácil a di *N*-metilação do que a mono. Os produtos foram separados por recristalização, possível devido à sua solubilidade, uma vez que têm diferentes cargas. O produto foi identificado por c.c.f., pelas espectroscopias de IV,  $^1\text{H}$ -RMN e MALDI-TOF MS (Tab. 8).

Pela análise do espectro de IV é possível identificar as bandas de vibração da dupla  $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ,  $\text{N}=\text{C}_{\text{Ar}}$  e  $\text{C}-\text{H}$  alifáticas.

Por  $^1\text{H}$ -RMN, os sinais a 7,76 e 7,64 ppm correspondentes aos  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$  e  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$ , respectivamente, foram identificados pela sua integração e maiores desvios químicos para campo mais baixo devido à presença de um elemento eletroatractor. Os últimos apresentam-se para campo mais alto do que os primeiros, devido ao efeito dador do grupo metilo. A 7,24 e 6,79 ppm, novamente a integrar para dois prótons cada, os sinais correspondentes aos  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$  e  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$ , respectivamente, estando estes últimos a campo mais alto pela mesma razão apresentada anteriormente. A diferença entre os dois conjuntos apresentados deve-se à sua proximidade relativa à amina.

**Tabela 8** - Características espectroscópicas de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (**XII**)

<b>COMPOSTO</b>	 ( <b>XII</b> )	
<b>IV (KBr), <math>\tilde{\nu}</math> <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	3551, 3358 (f, N=C <sub>Ar</sub> ) 3044 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1651 (m, C=C <sub>Ar</sub> ) 1607, 1528 (f, N=C <sub>Ar</sub> )	1417 (f, C-H <sub>Alif</sub> ) 1278, 1255 (F, C-N <sub>Ar</sub> ) 1227, 1157 (F, C=C <sub>Ar</sub> )
<b><sup>1</sup>H – RMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz) <math>\delta/\text{ppm}</math></b>	7,76 (2H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , $^3J_{\text{H}_2, \text{H}_6-\text{H}_3, \text{H}_5} = 6,5 \text{ Hz}$ ) 7,64 (2H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , $^3J_{\text{H}_2', \text{H}_6'-\text{H}_3', \text{H}_5'} = 5,9 \text{ Hz}$ ) 7,24 (2H, d, H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , $^3J_{\text{H}_3, \text{H}_3-\text{H}_2, \text{H}_6} = 6,4 \text{ Hz}$ ) 6,79 (2H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , $^3J_{\text{H}_3', \text{H}_5'-\text{H}_2', \text{H}_6'} = 6,1 \text{ Hz}$ ) 3,30 (3H, s, N-CH <sub>3</sub> )	
<b>MALDI-TOF -MS (m/z)</b>	calculada para C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 171,09 (100%); determinou-se: 171,5 [M] <sup>+</sup> (100%); 172,5 [M+H] <sup>+</sup> (43%)	

Finalmente a 3,30 ppm, e a integrar para três prótons, um singlete correspondente aos prótons do grupo metileno, ligeiramente desblindado devido à carga.

O rendimento obtido de 26% é relativamente baixo, mas justificado devido à formação do produto secundário, maioritário neste caso com um rendimento de 42,2%. As restantes perdas deram-se aquando a recristalização.

#### II.4.3. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIII**)

A síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIII**) partiu da 4'-bromometilacetofenona (**XI**) e de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (**XII**), compostos previamente sintetizados. Trata-se de uma substituição nucleófila, por ataque da amina terciária de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio ao carbono que contém um bromo como grupo de saída da 4'-bromometilacetofenona. Esta síntese foi adaptada de um procedimento descrito por *Porter et al.*<sup>[59]</sup>

O produto foi identificado por c.c.f., pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN, MALDI-TOF MS e análise elementar (Tab. 9).

Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração dupla C=O, com energia de vibração semelhante ao material de partida, bem como as bandas de vibração da dupla C=C e N=C aromáticas e C-H alifáticas.<sup>[47]</sup>

Por <sup>1</sup>H-RMN, é evidente o deslocamento dos prótons do viologénio para campo mais baixo comparativamente com o respectivo material de partida. Este facto deve-se à introdução de solvente deuterado ácido para fins comparativos na obtenção dos produtos finais, que ao conterem um flavílio necessitam de um controlo de pH.

Os sinais a 9,31 e 9,15 ppm correspondentes aos H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub> e H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> respectivamente, foram identificados pela sua integração e maiores desvios químicos para campo mais baixo devido à presença de um elemento eletroatractor. Apesar de ambas as aminas já se encontrarem substituídas com grupos dadores, o anel benzénico é mais dador por efeito indutivo comparativamente a um grupo metilo, sendo ajudado por ressonância pelo carbonilo em posição *meta*. A 8,64 ppm, um duplete que integra para quatro prótons, correspondentes aos H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>. Comparativamente com o respectivo material de partida, estes prótons apresentam agora o mesmo desvio químico, uma vez que ambos contêm grupos dadores ligados à amina do anel aromático.

A 8,09 e 7,65 ppm, identificaram-se dois dupletos que integram para dois prótons cada, correspondentes aos prótons benzénicos H<sub>9'</sub>, H<sub>13'</sub> e H<sub>10'</sub>, H<sub>12'</sub> respectivamente.

Por fim, os sinais que confirmam a pretendida substituição e obtenção do produto: o sinal a 6,02 ppm correspondente aos N-CH<sub>2</sub> identificado pela sua integração, a 4,50 ppm o singlete correspondente aos prótons do grupo metileno N-CH<sub>3</sub> e a 2,61 ppm mais um singlete correspondente aos COCH<sub>3</sub>. Toda a atribuição efectuada teve o auxílio do espectro de COSY.

Pela análise do espectro de MALDI-TOF MS é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular ([M]<sup>+</sup> = 304,7 m/z), o pico do ião molecular desprotonado a ([M-H]<sup>+</sup> = 303,7 m/z) e o fragmento com 100% de intensidade correspondente à fragmentação do produto com a saída da 4'-metilacetofenona ([M-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> = 171,6 m/z).

O rendimento de 58,9% deve-se a algumas perdas significativas aquando da destilação do solvente e à recristalização efectuada. Esta última foi necessária, uma vez que o produto sintetizado deveria ter dois contra-íons, o original do material de partida e o ião bromónio obtido aquando da substituição nucleófila, pelo que por uma questão de estabilidade, solubilidade e pureza do mesmo, a recristalização foi efectuada. Há que notar que a nível visual, antes e após a recristalização também melhorou significativamente.

Foi obtido um rendimento de 58,9 % devendo-se as perdas aquando da destilação e filtração.

**Tabela 9** - Características espectroscópicas de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIII**)

<b>COMPOSTO</b>	 <b>(XIII)</b>
<b>IV (KBr), <math>\tilde{\nu}</math> <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	3426 (f, N=C <sub>Ar</sub> ) 3140, 3076 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1684 (F, C=O) 1643 (F, C=C <sub>trans</sub> ) 1606, 1568, 1508 (f, N=C <sub>Ar</sub> ) 1440 (f, C-H <sub>Alif</sub> ) 1365 (m, CH <sub>3</sub> -CO-)
<b><sup>1</sup>H – RMN (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD, pD≈1,0, 400,13 MHz) δ/ppm</b>	9,31 (2H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2,H6-H3,H5</sub> = 5,7 Hz) 9,15 (2H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2,H6-H3',H5'</sub> = 5,6 Hz) 8,64 (4H, d, H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5',H3,H5-H2',H6',H2,H6</sub> = 5,6 Hz) 8,09 (2H, d, H <sub>9</sub> , H <sub>13</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H9',H13'-H10',H12'</sub> = 8,0 Hz) 7,65 (2H, d, H <sub>10</sub> , H <sub>12</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H10',H12'-H9',H13'</sub> = 8,0 Hz) 6,03 (2H, s, N-CH <sub>2</sub> ) 4,50 (3H, s, N-CH <sub>3</sub> ) 2,61 (3H, s, COCH <sub>3</sub> )
<b>MALDI-TOF -MS (m/z)</b>	calculada para C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> : 304,16 (100%); determinou: 171,6 [M-C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O] <sup>+</sup> (100%); 303,7 [M-H] <sup>+</sup> (39%); 304,7 [M] <sup>+</sup> (18,8%)
<b>AE</b>	calculada para C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O: C 39,23; H 3,62; N 4,57 determinou-se: C 39,39; H 3,17; N 4,66

#### II.4.4. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxiavilíio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIV**)

O último passo sintético da via **A** é a formação do flavílio, o 7-hidroxiavilíio neste caso em particular.

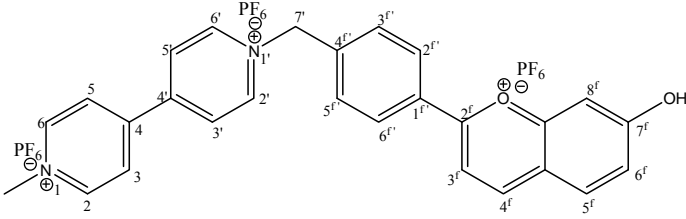
É uma síntese semelhante às inicialmente discutidas neste trabalho onde em meio ácido e por adição de 2,4-hidroxibenzaldeído a hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIII**), previamente sintetizado, por condensação de *Claisen-Schmidt* obtém-se o produto pretendido (**XIV**).

O produto foi identificado pelas espectroscopias de <sup>1</sup>H-RMN e MALDI-TOF MS, Tab. 10.

Pela análise do espectro de <sup>1</sup>H-RMN é possível verificar um padrão semelhante ao material de partida (**XIII**) juntamente com um conjunto de sinais característicos de um flavílio.

Novamente a campo mais baixo, os prótons do viologénio H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2'</sub> e H<sub>6'</sub> a 9,46 e 9,19 ppm respectivamente, e a 8,75 e 8,67 ppm os H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3'</sub> e H<sub>5'</sub>. Os prótons benzílicos H<sub>3<sup>f</sup></sub>, H<sub>5<sup>f</sup></sub>, e H<sub>2<sup>f</sup></sub>, H<sub>6<sup>f</sup></sub> encontram-se agora a 8,59 e 7,97 ppm. Os restantes prótons são relativos ao anel benzopirílio, sendo o sinal a 9,39 ppm um duplete que integra para um próton correspondente ao H<sub>4<sup>f</sup></sub>, que acopla com o H<sub>3<sup>f</sup></sub> a 8,59 ppm. Os sinais a 8,33 e 7,56 ppm, ambos dupletos a integrarem para um próton correspondem ao H<sub>5<sup>f</sup></sub> e H<sub>6<sup>f</sup></sub> respectivamente, identificáveis devido à sua integração e acoplamento entre si (COSY). O único singlete na zona aromática a 7,69 ppm corresponde ao H<sub>8<sup>f</sup></sub>. Finalmente a 6,25 e 4,56 ppm a integrar para dois e três prótons respectivamente, encontram-se os N-CH<sub>2</sub> e os N-CH<sub>3</sub>.

**Tabela 10** - Características espectroscópicas de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XIV**)

<b>COMPOSTO</b>	 <p style="text-align: right;"><b>(XIV)</b></p>
<b><sup>1</sup>H – RMN</b> <b>(CD<sub>3</sub>OD, 400,13</b> <b>MHz)</b> <b>δ/ppm</b>	<p>9,46 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6-H3,H5</sub> = 5,6 Hz)</p> <p>9,39 (1H, d, H<sub>4<sup>f</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4f-H3f</sub> = 7,8 Hz)</p> <p>9,19 (2H, d, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 5,5 Hz)</p> <p>8,75 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3,H5-H2,H6</sub> = 5,6 Hz)</p> <p>8,67 (2H, d, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 5,8 Hz)</p> <p>8,59 (3H, d, H<sub>3<sup>f</sup></sub>, H<sub>5<sup>f</sup></sub>, H<sub>3<sup>f</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3<sup>f</sup>,H5<sup>f</sup>-H2<sup>f</sup>,H6<sup>f</sup></sub> = 6,9 Hz)</p> <p>8,33 (1H, d, H<sub>5<sup>f</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5f-H6f</sub> = 8,9 Hz)</p> <p>7,97 (2H, d, H<sub>2<sup>f</sup></sub>, H<sub>6<sup>f</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2<sup>f</sup>,H6<sup>f</sup>-H3<sup>f</sup>,H5<sup>f</sup></sub> = 7,9 Hz)</p> <p>7,69 (1H, s, H<sub>8<sup>f</sup></sub>)</p> <p>7,56 (1H, d, H<sub>6<sup>f</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6f-H5f</sub> = 7,6 Hz)</p> <p>6,25 (2H, s, N-CH<sub>2</sub>)</p> <p>4,56 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>)</p>
<b>MALDI-TOF</b> <b>-MS (m/z)</b>	<p>calculada para C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 407,18 (100%); determinou-se: 406,6 [M-H]<sup>+</sup> (13%); 405,6 [M-2H]<sup>+</sup> (29,4%); 236,5 [M-C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (16,3%); 235,5 [M-C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (20,6%); 186,6 [M-C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3,1%); 172,5 [M-C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (61,9%); 171,6 [M-C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100%)</p>

A ausência dos prótons α ao carbonilo do material de partida juntamente com os prótons característicos do anel benzopirílio, confirmam a referida condensação, bem com a obtenção do produto.

Pela análise do espectro de MALDI-TOF MS é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular desprotonado ( $[M-H]^+ = 406,6 \text{ m/z}$ ), bem como os picos correspondentes às fragmentações dos produtos com a saída do 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio ( $[M-C_{11}H_{11}N_2]^+ = 236,5 \text{ m/z}$ ), do 1,1'-metil-4,4'-bipiridínio protonado ( $[M-C_{15}H_9N_2]^+ = 186,6 \text{ m/z}$ ), e do 7-hidroxi-4'-metilflavílio protonado ( $[M-C_{16}H_{12}O_2]^+ = 171,6 \text{ m/z}$ ).

O rendimento foi quantitativo.

#### II.4.5. Síntese de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XV)

Seguindo a via **B**, previamente descrita, foi necessário proceder à síntese de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XV), análoga à síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIII). Mais uma vez trata-se de uma substituição nucleófila tendo com materiais de partida o viologénio e a previamente sintetizada 4'-bromometilacetofenona. Neste caso não houve necessidade de troca de contra-íões.

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV,  $^1\text{H}$ -RMN, MALDI-TOF MS e análise elementar (Tab. 11).

Pela análise do espectro de IV é possível identificar as bandas de vibração da dupla  $C=C_{Ar}$ ,  $N=C_{Ar}$ ,  $C-H_{Ar}$  e  $C-H$  alifáticas. É possível verificar a presença de uma nova banda a  $1673 \text{ cm}^{-1}$  característica do *stretching* de uma cetona, que se encontra deslocada para zonas de energia de vibração inferiores comparativamente aos grupos carbonilo *standard*<sup>[47]</sup> devido ao efeito indutivo dativo do anel benzénico, indicando a obtenção do produto pretendido.

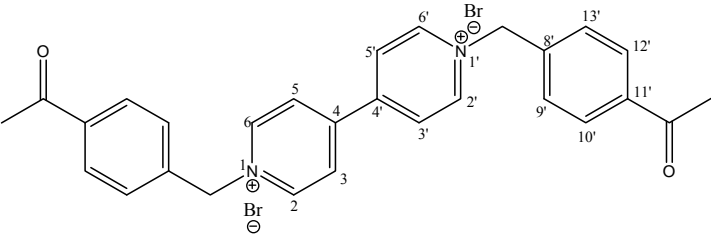
Sendo a molécula simétrica, é de esperar pela análise do  $^1\text{H}$ -RMN e comparativamente com um análogo seu, o hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XIII), que os protões  $\alpha$  à amina tenham agora o mesmo desvio químico uma vez que os substituintes são os mesmos.

Verifica-se efectivamente esse efeito: o sinal a 9,36 ppm correspondente aos  $H_2'$ ,  $H_6'$ ,  $H_2$ ,  $H_6$  que apresentam agora o mesmo desvio químico. A 8,70 ppm, os restantes protões do viologénio,  $H_3'$ ,  $H_5'$ ,  $H_3$ ,  $H_5$  que mais uma vez, comparativamente aos primeiros, encontram-se a campo mais alto devido à sua proximidade com a amina.

Os sinais a 8,09 e 7,67 ppm foram identificados, correspondendo aos  $H_9'$ ,  $H_{13}'$ ,  $H_9$ ,  $H_{13}$  e  $H_{10}'$ ,  $H_{12}'$ ,  $H_{10}$ ,  $H_{12}$  respectivamente. Estes últimos, apesar de se encontrarem em posição *orto* ao grupo carbonilo comparativamente aos primeiros em posição *meta*, sofrem um menor efeito indutivo do anel bipiridínio, encontram-se a campo mais alto do que os primeiros.

Novamente a 6,05 ppm os quatro protões equivalentes  $N-CH_2$  que indicam a requerida substituição e por fim a 2,60 ppm os seis protões metílicos  $\alpha$  ao grupo carbonilo,  $COCH_3$ . Toda a atribuição efectuada teve o auxílio do espectro de COSY.

**Tabela 11** - Características espectroscópicas de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XV**)

COMPOSTO	 ( <b>XV</b> )	
IV (KBr), $\tilde{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$	3521, 3403 (m, N=C <sub>Ar</sub> ) 3112, 3006 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1673 (F, C=O) 1655, 1633 (m, C=C <sub>Ar</sub> )	1446, 1417 (f, C-H) 1358 (m, C-N <sub>3a</sub> ) 1275 (F, N <sub>Ar</sub> -C) 1225, 1162 (m, C=C <sub>Ar</sub> )
<sup>1</sup> H – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 400,13 MHz) $\delta/\text{ppm}$	9,36 (4H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , $^3J_{\text{H}2',\text{H}6',\text{H}2,\text{H}6-\text{H}3',\text{H}5',\text{H}3,\text{H}5} = 6,6 \text{ Hz}$ ) 8,70 (4H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , $^3J_{\text{H}3',\text{H}5',\text{H}2,\text{H}5-\text{H}2',\text{H}6',\text{H}2,\text{H}6} = 6,5 \text{ Hz}$ ) 8,09 (4H, d, H <sub>9'</sub> , H <sub>13'</sub> , H <sub>9</sub> , H <sub>13</sub> , $^3J_{\text{H}9',\text{H}13',\text{H}9,\text{H}13-\text{H}10',\text{H}12',\text{H}10,\text{H}12} = 8,2 \text{ Hz}$ ) 7,67 (4H, d, H <sub>10'</sub> , H <sub>12'</sub> , H <sub>10</sub> , H <sub>12</sub> , $^3J_{\text{H}10',\text{H}12',\text{H}10,\text{H}12-\text{H}9',\text{H}13',\text{H}9,\text{H}13} = 6,6 \text{ Hz}$ ) 6,05 (4H, s, N-CH <sub>2</sub> ) 2,60 (6H, s, COCH <sub>3</sub> )	
MALDI-TOF -MS (m/z)	calculada para C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 422,20 (100%); determinou-se: 289,5 [M-C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O] <sup>+</sup> (100%); 421,6 [M-H] <sup>+</sup> (73%); 423,5 [M+H] <sup>+</sup> (13%)	
AE	calculada para C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O: C 56,02; H 4,70; N 4,67 determinou-se: C 56,60; H 4,64; N 4,82	

Pela análise do espectro de MALDI-TOF MS é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular protonado ([M+H]<sup>+</sup> = 423,5 m/z) e desprotonado ([M-H]<sup>+</sup> = 421,6 m/z) bem como o pico correspondente à fragmentação do produto com a saída da 4'-metilacetofenona ([M-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> = 289,5 m/z). Este fragmento tem uma intensidade de 100% uma vez que é possível a fragmentação do grupo de um lado ou do outro do viologénio. O produto foi igualmente identificado por AE.

O rendimento foi praticamente quantitativo, de 95,7%.

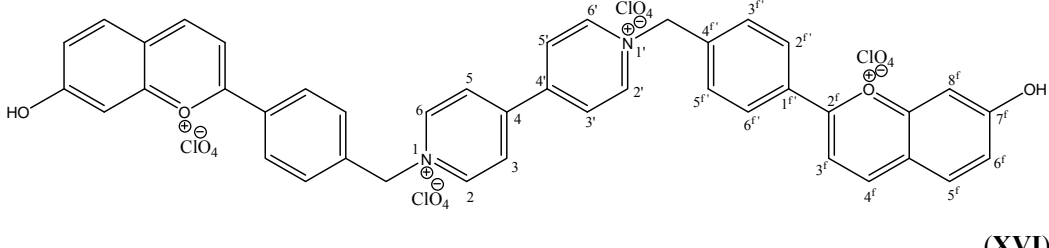
#### II.4.6. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxiavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XVI**)

Após a obtenção de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XV**) foi possível proceder à síntese dos flavílios, por condensação de *Claisen-Schmidt* na presença de 2,4-dihidroxibenzaldeído.

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN, MALDI-TOF MS e análise elementar (Tab. 12). A análise do espectro de <sup>1</sup>H-RMN revelou-se mais complexa do

que nos casos anteriores, uma vez que também se trata de uma molécula mais complexa. O facto de ser simétrica ajudou na sua interpretação.

**Tabela 12** - Características espectroscópicas de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI)

<b>COMPOSTO</b>		
<b>IV (KBr), <math>\bar{\nu}</math> cm<sup>-1</sup></b>	3410 (F, O-H) 3037 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1633 (m, C=C) 1558, 1535 (f, N=C <sub>Ar</sub> )	1442 (f, C-H <sub>Alif</sub> ) 1341 (f, C=N <sub>Ar</sub> ) 1143, 1106, 1087 (F, C-O-C)
<b><sup>1</sup>H – RMN (DCI /CD<sub>3</sub>OD, pD≈1,0, 400,13 MHz) δ/ppm</b>	9,47 (4H, d, H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6',H2,H6-H3',H5',H3,H5</sub> = 6,6 Hz) 9,39 (2H, d, H <sub>4'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H4f-H3f</sub> = 8,3 Hz) 8,78 (4H, d, H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5',H3,H5-H2',H6',H2,H6</sub> = 6,6 Hz) 8,59 (4H, d, H <sub>3'</sub> <sup>f</sup> , H <sub>5'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H3'f,H5f-H2'f,H6'f</sub> = 8,6 Hz) 8,58 (2H, d, H <sub>3'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H3f-H4f</sub> = 8,6 Hz) 8,33 (2H, d, H <sub>5'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H5f-H6f</sub> = 9,0 Hz) 7,96 (4H, d, H <sub>2'</sub> <sup>f</sup> , H <sub>6'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H2'f,H6f-H3'f,H5'f</sub> = 8,2 Hz) 7,67 (2H, s, H <sub>8'</sub> <sup>f</sup> ) 7,55 (2H, d, H <sub>6'</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H6f-H5f</sub> = 9,0 Hz, <sup>4</sup> J <sub>H6f-H8f</sub> = 2,2 Hz) 6,23 (4H, s, N-CH <sub>2</sub> )	
<b>MALDI-TOF -MS (m/z)</b>	calculada para C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 628,24 (100%); determinou-se 627,7 [M-H] <sup>+</sup> (32,8%); 391,7 [M- C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (25%); 235,6 [M-C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (100%)	
<b>ESI-MS<sup>‡</sup> (m/z)</b>	787,6 [M + ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 2H] <sup>+</sup> , 688,1 [M + 2OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> - 2H] <sup>+</sup> , 422,4 [M - 7OH-4'Me-flav + OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> - H] <sup>+</sup> , 390,8 [M - 7OH-4'Me-flav - 2H] <sup>+</sup> , 266,9 [7OH-4'Me-flav + OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> - H] <sup>+</sup> , 235,9 [7OH-4'Me-flav] <sup>+</sup>	
<b>AE</b>	calculada para C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub> (3)H <sub>2</sub> O: C 46,68; H 3,54; N 2,59 determinou-se: C 46,48; H 3,13; N 2,70	

O sinal a 9,47 ppm, já conhecido nestes compostos a campo mais baixo, correspondente aos H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, identificáveis pela sua já referida desblindagem e integração. O sinal a 9,39 ppm foi atribuído ao H<sub>4'</sub><sup>f</sup>, identificado pela sua integração. A 8,78 ppm o sinal correspondente aos H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> identificado pela sua integração e confirmado pelo espectro de COSY que demonstra uma forte correlação com o sinal previamente identificado a 9,47 ppm. A 8,59 e 7,96

<sup>‡</sup> Espectro efectuado por dissolução da amostra em MeOH



ppm os  $H_3^f$ ,  $H_5^f$  e  $H_2^f$ ,  $H_6^f$  respectivamente, identificados pela sua integração e pelo acoplamento confirmado pelo espectro de COSY. O sinal a 8,58 ppm atribuído ao  $H_3^f$ , duplete característico dos flavílios pelo seu acoplamento com  $H_4^f$  previamente identificado, bem como o sinal a 8,33 ppm referente ao  $H_5^f$  que acopla com  $H_6^f$ . Este último é o próton mais facilmente identificável devido à constante *orto* com  $H_5^f$  e uma constante *meta* com  $H_8^f$ , encontrando-se a 7,55 ppm. Identificado o  $H_6^f$ , o  $H_8^f$  a 7,67 ppm foi facilmente identificável pela análise do espectro de COSY. Por fim a 6,23 ppm o sinal já conhecido dos N-CH<sub>2</sub>.

A ausência dos sinais referentes aos COCH<sub>3</sub>, bem como todo o conjunto aromático com fortes relações entre si apresentadas pelo espectro de COSY, indicam a obtenção do produto pretendido.

Pelo espectro de IV foi possível identificar a banda correspondente à vibração O-H, bem como as bandas de vibração da dupla C=C<sub>Ar</sub>, N=C<sub>Ar</sub>, C-H<sub>Ar</sub> e C-H alifáticas.

Pela análise do espectro de MALDI-TOF MS é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular desprotonado ( $[M-H]^+ = 627,7$  m/z) bem como o pico correspondente à fragmentação do produto com a saída da 7-hidroxi-4'-metilflavílio ( $[M-C_{16}H_{13}O_2]^+ = 391,7$  m/z). Por fim, o pico correspondente ao fragmento de saída no ultimo caso ( $[M-C_{26}H_{20}N_2O_2]^+ = 235,6$  m/z) com uma intensidade de 100%, uma vez que é possível a fragmentação do grupo de um lado ou do outro do viologénio.

Apesar de todos os dados confirmarem a obtenção do produto, efectuou-se ESI-MS, espectroscopia de massa com ionização por “electrospray”, onde seria de esperar, por ser um método mais suave de ionização, os picos correspondentes a m/z com as diferentes cargas. Tal como no MALDI-TOF MS foram obtidas diversas fragmentações, indicando a sua fragilidade quando ionizados. Pela análise do espectro é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular com um contra-ião perclorato, dois grupos metoxi e perda de dois prótons ( $[M + ClO_4^- + 2OCH_3^- - 2H]^+ = 787,6$  m/z). A presença de dois grupos metoxi devem-se ao solvente no qual o composto foi dissolvido (MeOH), que favorece a formação de aductos, acoplando-se ao ião molecular. A perda de dois prótons dos grupos hidroxilo, deve-se à formação da base quinoidal. Foi identificado igualmente o mesmo fragmento agora sem o contra-ião perclorato ( $[M + 2OCH_3^- - 2H]^+ = 688,1$  m/z). Tal como no MALDI-TOF MS verifica-se novamente a fragmentação entre o viologénio e o flavílio, com um grupo metoxi ( $[M - 7OH-4'Me-flav + OCH_3^- - H]^+ = 422,4$  m/z) e sem o grupo metoxi ( $[M - 7OH-4'Me-flav - 2H]^+ = 390,8$  m/z). Os picos ( $[7OH-4'Me-flav + OCH_3^- - H]^+ = 266,9$  m/z) e ( $[7OH-4'Me-flav]^+ = 235,9$  m/z) correspondem ao fragmento do catião flavílio, com e sem um grupo metoxi.

O rendimento foi de 59,8% que se deve às sucessivas recristalizações efectuadas na purificação do produto.

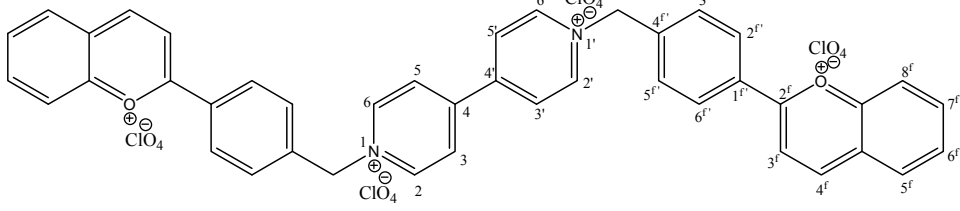
### II.4.7. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVII)

O último composto sintetizado neste trabalho foi o perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVII), diferindo do anterior na substituição do aldeído aquando da condensação. A falta dos grupos hidroxilo na posição 7, tornou a recristalização mais complicada, sendo possivelmente este o composto menos puro obtido no decorrer deste trabalho.

O produto foi identificado pelas espectroscopias de IV, <sup>1</sup>H-RMN, MALDI-TOF MS e AE (Tab. 13).

Pelo espectro de IV é possível identificar as bandas de vibração da dupla C=C<sub>Ar</sub>, N=C<sub>Ar</sub>, C-H<sub>Ar</sub> e C-H alifáticas.<sup>[47]</sup>

**Tabela 13** - Características espectroscópicas de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVII)

COMPOSTO		
IV (KBr), $\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	3420 (m, N=C <sub>Ar</sub> ) 3125, 3051 (f, C-H <sub>Ar</sub> ) 1636, 1589 (m, C=C <sub>Ar</sub> )	1530 (m, N=C <sub>Ar</sub> ) 1455 (f, C-H <sub>Alif</sub> ) 1341 (f, C=N <sub>Ar</sub> )
<sup>1</sup> H – RMN (CD <sub>3</sub> OD, 400,13 MHz) δ/ppm	9,21 (2H, d, H <sub>4</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H4f-H3f</sub> = 8,7 Hz) 8,88 (4H, d, H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> <sup>f</sup> , H <sub>6</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H2,H6,H2',H6'-H3,H5,H3',H5'</sub> = 6,3 Hz) 8,45 (2H, d, H <sub>3</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H3f-H4f</sub> = 8,6 Hz) 8,27 (8H, d, H <sub>3</sub> <sup>f</sup> , H <sub>5</sub> <sup>f</sup> , H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>3</sub> <sup>f</sup> , H <sub>5</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H3',H5',H3,H5-H2',H6',H2,H6</sub> = 7,6 Hz) 8,01 (6H, m, H <sub>5</sub> <sup>f</sup> , H <sub>6</sub> <sup>f</sup> , H <sub>7</sub> <sup>f</sup> ) 7,67 (2H, s, H <sub>8</sub> <sup>f</sup> ) 7,48 (4H, d, H <sub>2</sub> <sup>f</sup> , H <sub>6</sub> <sup>f</sup> , <sup>3</sup> J <sub>H2',H6f-H3',H5',H5',H3'</sub> = 7,6 Hz) 5,79 (4H, s, N-CH <sub>2</sub> )	
MALDI-TOF -MS (m/z)	calculada para C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 596,25 (100%); determinou-se: 595,6 [M-H] <sup>+</sup> (40%); 390,6 [M-C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> (11%); 376,6 [M-C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O] <sup>+</sup> (19%); 375,6 [M-C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O] <sup>+</sup> (58,9%); 221,5 [M-C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> (95,7%); 220,5 [M-C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> (100%); 207,5 [M-C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> (34,3%)	
ESI-MS <sup>§</sup> (m/z)	801,7 [M + PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> + 2OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> -H] <sup>+</sup> , 656,9 [M + 2OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> -H] <sup>+</sup> , 406,6 [M - 4'Me-flav + OCH <sub>3</sub> <sup>-</sup> -H] <sup>+</sup> , 376,6 [M - 4'Me-flav] <sup>+</sup> , 266,9 [4'Me-flav + OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 219,9 [4'Me-flav] <sup>+</sup>	
AE	calculada para C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> (5)H <sub>2</sub> O: C 45,75; H 4,02; N 2,54 determinou-se: C 45,44; H 3,21; N 2,58	

<sup>§</sup> Amostra com contra-íão hexafluorofosfato, dissolvida em MeOH

Era de esperar que o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN fosse semelhante ao do seu análogo anteriormente descrito, o que não se verifica. O  $\text{H}_4^f$  encontra-se novamente a campo mais baixo (9,21 ppm), e o sinal a 8,89 ppm corresponde mais uma vez aos prótons  $\alpha$  à amina do viologénio  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_6'$ . A 8,27 ppm agora com o mesmo desvio químico encontram-se os  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_5'$ ,  $\text{H}_3^f$ ,  $\text{H}_5^f$ . A 8,01 ppm encontra-se um sinal largo que integra para seis prótons, que se identificou correspondendo aos  $\text{H}_5^f$ ,  $\text{H}_6^f$  e  $\text{H}_7^f$ , somente passíveis de identificação pelo espectro de COSY, devido ao acoplamento com o  $\text{H}_8^f$ , este último um singlete que integra para dois prótons a 7,67 ppm. A campo mais alto, 7,48 ppm, um duplete a integrar para quatro prótons, os  $\text{H}_2^f$ ,  $\text{H}_6^f$ . Por fim, a 5,79 ppm, o singlete correspondente aos  $\text{N-CH}_2$ . Mais uma vez a ausência dos prótons  $\alpha$  ao carbonilo indicam a referida condensação.

Pela análise do espectro de MALDI-TOF MS é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular desprotonado ( $[\text{M-H}]^+ = 595,6 \text{ m/z}$ ) bem como diversos picos, típicos das quebras ligações mais fracas, entre o flavílio e o viologénio, sendo um ou outro com o grupo metil.

Pelo espectro de ESI verifica-se um padrão de fragmentações semelhantes com as anteriormente descritas. A amostra enviada para análise continha um contra-ião diferente do descrito, o hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ). Mais uma vez é possível identificar o pico correspondente ao ião molecular com um contra-ião hexafluorofosfato e dois grupos metoxi ( $[\text{M} + \text{PF}_6^- + 2\text{OCH}_3^- - \text{H}]^+ = 801,7 \text{ m/z}$ ). A perda de um próton neste caso não é tão perceptível, podendo ser dos grupos metoxi, uma vez que já não se tem grupos hidroxilo, mas é uma constante maioritariamente em todas as fragmentações. O mesmo fragmento agora sem o contra-ião ( $[\text{M} + 2\text{OCH}_3^- - \text{H}]^+ = 656,9 \text{ m/z}$ ). Verifica-se novamente a fragmentação entre o viologénio e o flavílio, com um grupo metoxi ( $[\text{M} - 4'\text{Me-flav} + \text{OCH}_3^- - \text{H}]^+ = 406,6 \text{ m/z}$ ) e sem o grupo metoxi ( $[\text{M} - 4'\text{Me-flav}]^+ = 376,6 \text{ m/z}$ ) e os picos correspondentes ao fragmento do catião flavílio com e sem um grupo metoxi ( $[4'\text{Me-flav} + \text{OCH}_3]^+ = 266,9 \text{ m/z}$ ) e ( $[4'\text{Me-flav}]^+ = 219,9 \text{ m/z}$ ).

Por AE confirma-se a obtenção do produto pretendido. O rendimento obtido foi de 69,6% devendo-se as perdas aquando da filtração.

Com excepção do acoplamento do ferroceno ao flavílio, todas as sínteses propostas foram obtidas com rendimentos razoáveis e com elevado grau de pureza na maioria dos casos. São na sua maioria sínteses limpas.

## II.5. Estudo de Sais de 2-estiril-1-benzopirílio

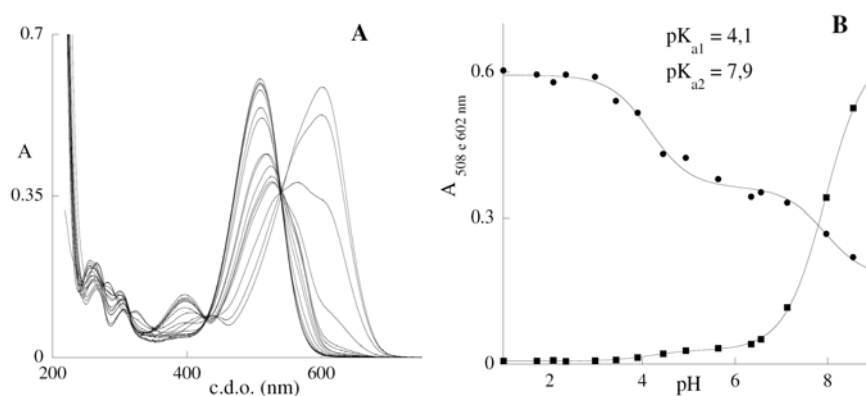
Como previamente referido, os sais de flavílio apresentam diversos equilíbrios químicos em solução (Esq. 2). É esperado que a inserção de uma nova dupla ligação entre o anel **C** e o anel **B** não altere os referidos equilíbrios, como já previamente verificado por Amic<sup>[24]</sup>, mas sim o seu comportamento a nível de constantes físico-químicas, comparativamente com os flavílios.

Neste capítulo serão caracterizados, cinética e termodinamicamente o DHS (**XI**), DAS (**XII**) bem como o seu comportamento em presença de alguns surfactantes.

### II.5.1. Estudo do cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS)

Neste composto a chalcona demonstrou uma tendência para precipitar em soluções aquosas, pelo que foi preparada uma solução mãe a pH 1, a uma concentração mais diluída. Após se verificar a sua estabilidade foram preparadas várias soluções tamponizadas de força iónica constante de 0,1 M entre pH 1 e 8,9<sup>\*\*</sup>, que se seguiram ao longo do tempo até estabilizarem.

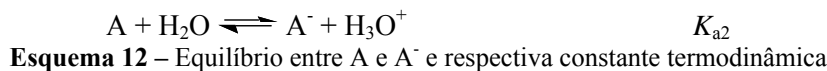
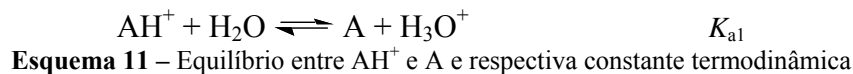
Representando graficamente os espectros de absorção UV/Vis das referidas soluções imediatamente após o ajuste de pH (Fig. 1) é possível verificar a conversão da espécie protonada ( $\text{AH}^+$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 32000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) numa espécie com máximo de absorção a 602 nm, que comparativamente com os sais flavílio com grupos hidroxilo, corresponde à base quinoidal ionizada  $\text{A}^-$ , Esq. 1.



**Figura 1.** (A) - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] =  $5,7 \times 10^{-5} \text{ M}$  entre pH 1 e 8,6. (B) - Ajuste das absorções a 508 (●) e 602 nm (■), determinando-se o  $\text{pK}_{\text{a1}}$  e  $\text{pK}_{\text{a2}}$  de 4,1 e 7,9 respectivamente.

<sup>\*\*</sup> As soluções foram preparadas pela mistura de 1 mL de solução mãe, 1 mL de solução tampão ao pH desejado e 1 mL de NaOH 0,1M de modo a neutralizar o pH da solução mãe. Esta titulação foi efectuada ao abrigo da luz a fim de impedir fotoisomerizações.

A pH = 1 encontra-se em solução o ião flavílio  $AH^+$  com uma cor rosada que absorve a 508 nm. Com o aumento de pH verifica-se no imediato, a desprotonação do flavílio que origina a base quinoidal  $A$ , e a pH's mais básicos a base ionizada  $A^-$  (ver estrutura no Esq. 20).



A partir das constantes de equilíbrio  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  é possível deduzir:

$$K_{a1} = \frac{[A] \times [H_3O^+]}{[AH^+]} \Leftrightarrow [A] = \frac{K_{a1} \times [AH^+]}{[H_3O^+]} \quad \text{Equação 1}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[A]} \Leftrightarrow [A^-] = \frac{K_{a2} \times [A]}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times [AH^+]}{[H_3O^+]^2} \quad \text{Equação 2}$$

Tendo em conta a concentração total das três espécies em equilíbrio, facilmente se deduz as expressões correspondentes às fracções molares destas:

$$C_0 = [AH^+] + [A] + [A^-] = [AH^+] \times \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Em que,

$$\chi_X = \frac{[X]}{C_0} \quad \text{Equação 4}$$

Tem-se que:

$$\chi_{AH^+} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}} \quad \text{Equação 5}$$

$$\chi_A = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+] \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right)} \quad \text{Equação 6}$$

$$\chi_{A^-} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 \times \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right)} \quad \text{Equação 7}$$

Conhecendo as frações molares, é possível fazer o ajuste da curva aos pontos experimentais a 508 e a 598 nm, determinando-se o  $pK_{a1}$  e o  $pK_{a2}$  de 4,1 e 7,9 respectivamente, Fig. **1B**.

O ajuste é feito representando graficamente a variação de absorção em função do pH, (para dois comprimentos de onda nos quais se verifique uma variação de absorção significativa) e ajustando pelo método de minimização dos quadrados da diferenças.

Até ao equilíbrio das soluções forma-se **B**, **Cc** e **Ct**, com os respectivos equilíbrios:



**Esquema 13** - Equilíbrio entre  $AH^+$  e **B** e respectiva constante termodinâmica



**Esquema 14** - Equilíbrio entre **B** e **Cc** e respectiva constante termodinâmica



**Esquema 15** - Equilíbrio entre **Cc** e **Ct** e respectiva constante termodinâmica

Os equilíbrios nos esquemas 11 a 14 podem ser simplificados a um simples equilíbrio ácido-base (Esq. **15**), em que o catião flavílio ( $AH^+$ ) se encontra em equilíbrio com a base conjugada (**BC**) constituída pela base (**A**), hemiacetal (**B**) e pelas chalconas (**Cc** e **Ct**), na zona ácida/neutra:



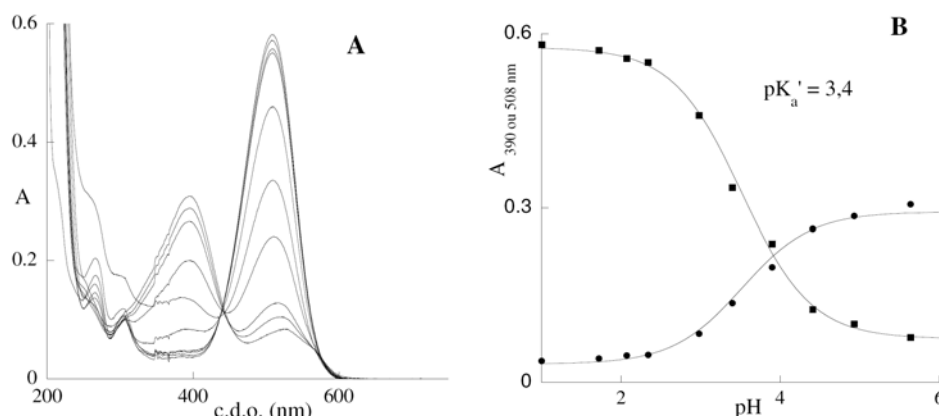
**Esquema 16**- Equilíbrio entre  $AH^+$  e a sua BC e respectiva constante termodinâmica

Em que,

$$[BC] = [A] + [B] + [Cc] + [Ct] \quad \text{Equação 8}$$

$$K'_a = K_a + K_h + K_h \times K_t + K_h \times K_t \times K_i \quad \text{Equação 9}$$

Pelos espectros de absorção UV/Vis no equilíbrio termodinâmico – atingido após ca. 24h –, é possível verificar maioritariamente duas espécies em solução,  $AH^+$  a pH's mais ácidos e **Ct** ( $\lambda_{\text{máx}}$  390 nm) aos restantes pH's (Fig. **2**), com  $pK'_a$  de 3,4.



**Figura 2.** (A) - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] =  $5,7 \times 10^{-5}$  M entre pH 1 e 6,4. (B) - Ajuste das absorções a 390 (●) e 508 nm (■), determinando-se o  $pK'_a$  no equilíbrio de 3,4.

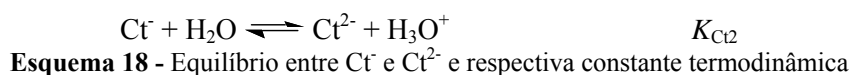
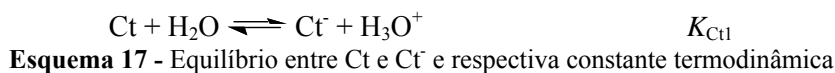
Considerando equilíbrio termodinâmico a valores de pH onde já não se encontre em solução  $AH^+$ , pode-se definir

$$C_0 = [A] + [B] + [Cc] + [Ct] = [A] \left( 1 + \frac{K_h}{K_a} + \frac{K_i K_t}{K_a} + \frac{K_i K_t K_h}{K_a} \right) \quad \text{Equação 10}$$

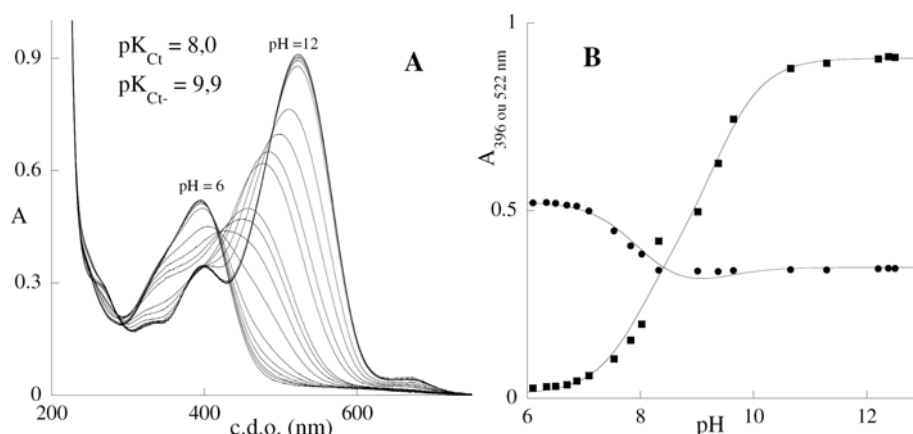
Rearranjando a equação 10, é possível determinar a percentagem de base presente no equilíbrio final:

$$\frac{[A]}{C_0} = \frac{K_a}{K'_a} = 20\% \quad \text{Equação 11}$$

Em meio básico, a espécie mais estável termodinamicamente é a chalcona  $Ct^{2-}$  (confirmado por  $^1H$ -RMN, ver Tab. 1). Partindo de uma solução estável a pH = 12, e titulando para valores de pH mais ácidos é possível verificar a formação das espécies  $Ct^-$  e  $Ct$ , com os seguintes equilíbrios:



De igual modo como efectuado na titulação de  $AH^+$ , teve-se o cuidado de manter as soluções ao abrigo da luz. Fazendo o ajuste dos pontos obtidos a 396 e a 522 nm determinou-se o  $pK_{Ct1}$  e  $pK_{Ct2}$  de 8,0 e 9,9 respectivamente (Fig. 3).

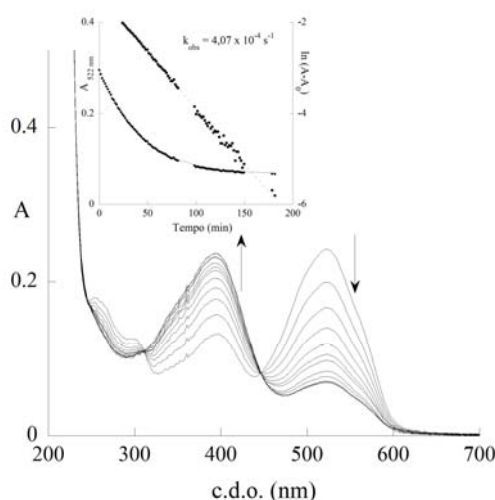


**Figura 3** - Espectro das soluções do [7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] =  $5,7 \times 10^{-5}$  M entre pH 12,5 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 396 (●) e 522 nm (■), determinou-se o pK<sub>Ct</sub> e pK<sub>Ct-</sub> de 8,0 e 9,9 respectivamente.

De modo a estudar as propriedades cinéticas do sistema, foram efectuados saltos de pH de 1 para valores mais básicos, sendo as suas cinéticas seguidas ao longo do tempo por absorção UV-Vis. Apresenta-se de seguida (Fig. 4) um exemplo de um salto de pH de 1 para 5,2.

O processo segue uma cinética de primeira ordem mono-exponencial, onde é possível verificar, num instante inicial, a formação maioritária da base quinoidal **A** e a sua conversão ao longo do tempo na chalcona *trans* (**Ct**). É de salientar que **A** só comunica com o resto do sistema via **AH<sup>+</sup>**.

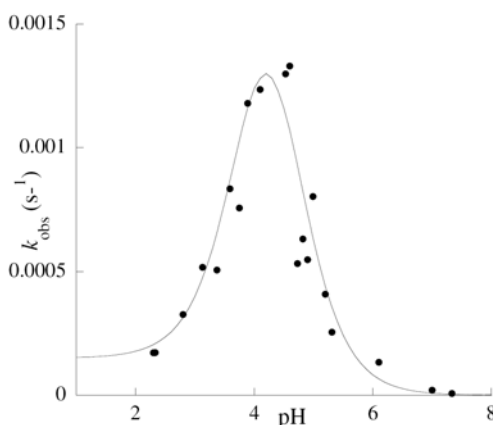
O ajuste é feito representando graficamente o máximo de absorção em função do tempo, e ajustando com uma função mono-exponencial pelo método de minimização dos quadrados das diferenças.



**Figura 4** – Espectros de absorção de uma solução de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio após um salto de pH 1 para 5,2, de 12 em 12 min. O ajuste das absorções a 522 nm foi conseguido com  $k_{\text{obs}} = 4,07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

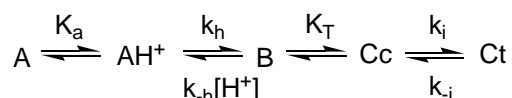


Quando levados a cabo uma série de saltos de pH, em cada um deles é determinada uma constante de velocidade observada, que no caso em questão se trataram sempre de cinéticas de primeira ordem. Representando essas mesmas constantes ( $k_{obs}$ ) em função do pH obtém-se um perfil em forma de sino, Fig. 5.



**Figura 5** – Constante observada *versus* pH. O ajuste da curva em sino foi conseguido com a Eq. 12 e com os seguintes valores para os parâmetros:  $K_h K_i k_i = 2,9 \times 10^{-7}$  (M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>),  $K_i k_i / k_{-h} = 5,2 \times 10^{-5}$  (s<sup>-1</sup>) e  $k_{-i} = 1,5 \times 10^{-4}$  (s<sup>-1</sup>).

O ajuste da curva em sino nos pontos experimentais foi conseguido através da utilização da Eq. 12 deduzida<sup>††</sup> a partir da hipótese do estado estacionário para as espécie **B** e **Cc** em equilíbrio rápido, considerando o equilíbrio entre **AH<sup>+</sup>** e **A** como o mais rápido dos representados no esquema cinético que se segue (Esq. 19).



**Esquema 19** - Representação do sistema global e respectivas constantes termodinâmicas

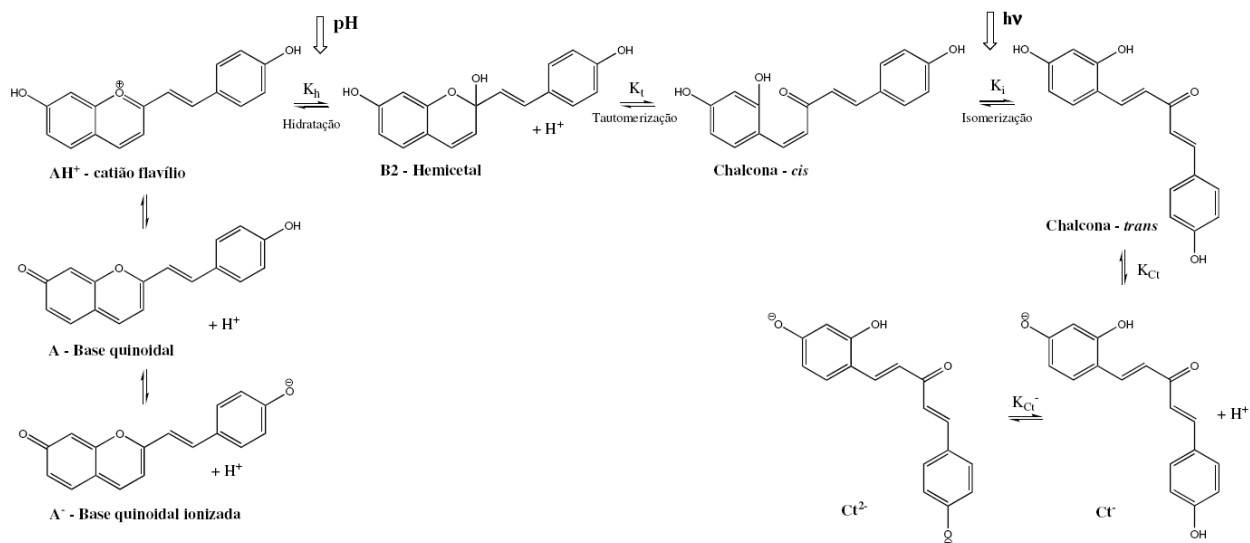
$$k_{obs} = \frac{\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} k_i K_T K_h + k_{-i} [H^+]}{[H^+] + \frac{k_i K_T}{k_{-h}}} \quad \text{Equação 12}$$

Através do ajuste da Eq. 12 nos pontos experimentais foi possível determinar as seguintes relações entre as constantes cinéticas e termodinâmicas:  $K_h K_i k_i = 2,9 \times 10^{-7}$  (M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>),  $K_i k_i / k_{-h} = 5,2 \times 10^{-5}$  (s<sup>-1</sup>) e  $k_{-i} = 1,5 \times 10^{-4}$  (s<sup>-1</sup>).

Pelo estudo apresentado, bem como por <sup>1</sup>H-RMN (ver pag. 26-29), não se encontraram evidências para uma segunda isomerização da nova dupla ligação inserida entre o sistema benzopirílio e o grupo fenil.

<sup>††</sup> Ver apêndice

Pela análise inicial do sistema é possível verificar um comportamento semelhante com os flavílios,<sup>[1]</sup> pelo que se poderá representar esquematicamente o equilíbrio:



**Esquema 20** – Representação das várias espécies em equilíbrio com AH<sup>+</sup> do DHS

Uma vez que o seu análogo 7,4'-dihidroxiavilíio (**DHF**) demonstrou um bom fotocromismo em soluções aquosas,<sup>[60]</sup> os mesmos estudos foram efectuados para o composto em questão. Apesar de se ter verificado alguma fotoquímica reversível, não se verificou nenhum fotocromismo, mesmo em soluções mais concentradas, pelo que foi efectuado um estudo em alguns surfactantes<sup>††</sup>, CTAB e Pluronic® F127.

### II.5.1.1. Fotoquímica em CTAB

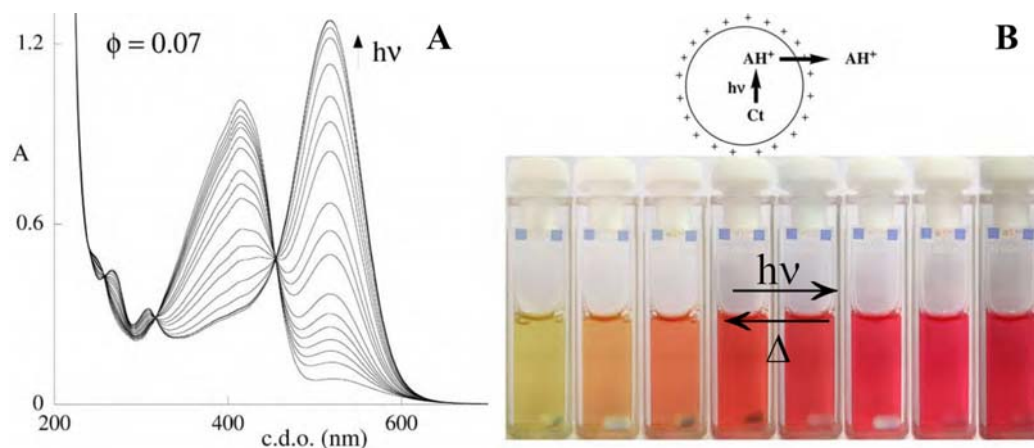
Agentes tensioactivos ou surfactantes, são moléculas que contêm uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica) que quando colocadas em solução aquosa têm tendência a associar-se, ficando a parte polar se encontra em contacto com a água, e afastando a cauda hidrofóbica da mesma. Quando se encontram em elevada concentração (superior à concentração micelar crítica ou c.m.c.) organizam-se em formas de micelas, agregados esféricos com as caudas hidrofóbicas no interior; e no exterior, em contacto com a água, as cabeças hidrofílicas. Já foram anteriormente reportados diversos efeitos entre micelas e flavílios, tanto ao nível da estabilização de algumas espécies e alteração dos seus equilíbrios químicos<sup>[61]</sup> como a nível dos seus efeitos nas propriedades fotocrómicas dos flavílios.<sup>[62]</sup>

CTAB ou brometo de cetiltrimetilamónio é um surfactante catiónico com c.m.c. em água de 1×10<sup>-3</sup>M.<sup>[63]</sup> Numa solução aquosa na presença de micelas CTAB, a **Ct** é estabilizada dentro da micela até a valores de pH mais ácidos, sem **AH<sup>+</sup>** no meio. Irradiação deste tipo de

<sup>††</sup> É vulgar encontrar na literatura o termo *surfactante* proveniente do termo inglês “surface-active agent” em substituição do termo português *tensioactivo*.

soluções, promove a formação do  $AH^+$  que sai para o meio aquoso, exibindo a solução uma maior coloração devido à sua formação.<sup>[60, 62]</sup>

Ao irradiar uma solução de **Ct** de DHS na presença de micelas CTAB ( $[CTAB]=0,2M$ ) verifica-se a passagem da cor amarela a um vermelho intenso (Fig. 6).



**Figura 6.** (A) – Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] =  $4,95 \times 10^{-5}$  M em micelas CTAB (0,2M) a pH 1,44 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7}$  Einstein  $\text{min}^{-1}$  a  $\lambda = 436$  nm). (B) – Cor das soluções a 0, 1, 3, 7, 11 20, 30 e 40 min.

O processo ocorre com um rendimento quântico de  $\phi=0,07$  quando irradiado a  $\lambda=436$  nm, revertendo para o estado inicial quando no escuro com uma constante de  $7,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a pH=1,44 e  $T = 298 \text{ K}$ .

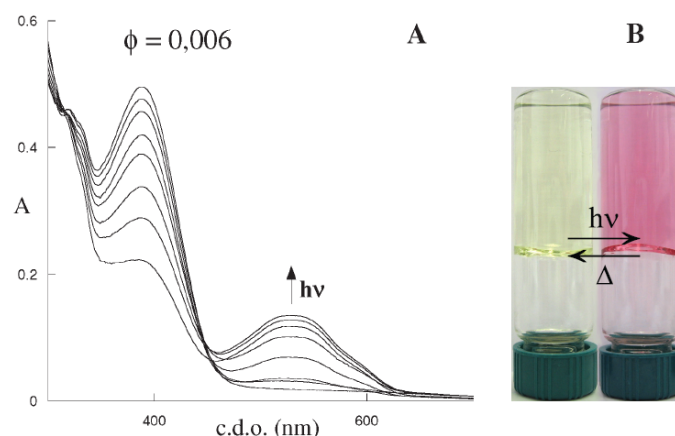
### II.5.1.2. Fotoquímica em Pluronic® F127

Para além de micelas CTAB já se utilizou com o mesmo efeito (aumentar o fotocromismo dos flavílios) géis de Pluronic® F127. O co-polímero não iónico P(EO-PO-EO)<sup>§§</sup>, também conhecido como Pluronic F-127, quando em concentrações suficientemente elevadas forma um gel no qual as micelas se organizam em agregados esféricos, sendo a parte exterior hidrofílica (PEO) em contacto com a solução aquosa e o núcleo hidrofóbico (PPO), tendo um efeito semelhante às micelas CTAB.<sup>[64]</sup>

Soluções aquosas de flavílios na presença de Pluronic F-127, estando este último em concentrações superiores a 10% (p/v), são líquidas a temperaturas inferiores a 10°C, formando um gel a temperaturas mais elevadas ( $T_{\text{amb}}$ ). Estas soluções apresentam uma interacção preferencial com a chalcona *trans*, reduzindo a quantidade de flavílio presente em solução no equilíbrio que, quando irradiada favorece a conversão de **Cc** em  $AH^+/A$ , originando um grande contraste de cor.<sup>[64]</sup>

§§ PEO (óxido de poli-etileno), PPO (óxido de poli-propileno)

Apresenta-se um ensaio efectuado para cloreto de DHS (**VI**) na presença de Pluronic F-127 30% (p/v), pH= 4,57. O gel inicialmente contém só **Ct** sendo a solução quase incolor que, após irradiação a 436 nm, apresenta a formação do **AH<sup>+</sup>**. Apesar do baixo rendimento quântico, a diferença de cor é notória (Fig. 7).



**Figura 7.** (A) – Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio] =  $4,95 \times 10^{-5}$  M em Pluronic® F127 30% (p/v) a pH 4,57 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7}$  Einstein  $\text{min}^{-1}$  a  $\lambda = 436$  nm),  $t = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 36, 66$  min. (B) – Cor das soluções a 0 e 66 min.

Para compreender a ineficácia de fotocromismo em água dos sais de 2-estiril-1-benzopirílio, comparativamente com os 2-fenil-1-benzopirílio, foram efectuados espectros de absorção de transientes na escala dos nano segundos para DHS (**VI**) e o seu respectivo análogo DHF.

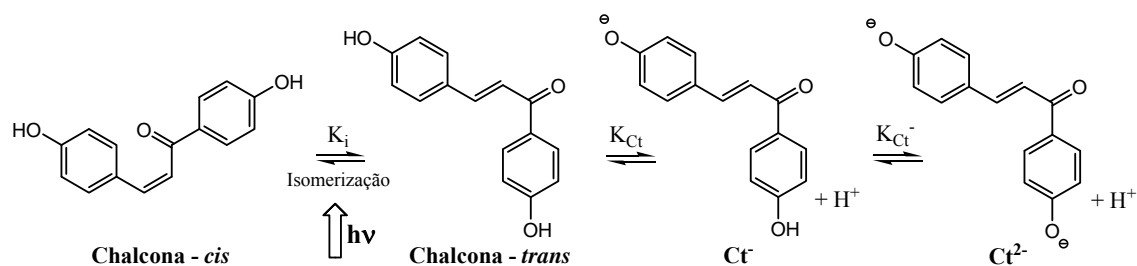
De modo a clarificar os estudos fotoquímicos foi necessário estudar soluções a pH's muito ácidos, sem a formação dos equilíbrios descritos nos esquemas **3** e **20**, pelo que as chalconas dos dois referidos compostos sem o grupo OH na posição 2 (que permite o fecho do anel e a formação de **AH<sup>+</sup>**) foram igualmente sintetizadas como compostos modelo e estudadas - compostos **9** e **8** respectivamente.

O estudo será apresentado do modelo mais simples, as chalconas (uma vez que são menos os equilíbrios químicos envolvidos) para o mais complexo, 2-fenil-1-benzopirílio e, finalmente, o 2-estiril-1-benzopirílio.

## II.6. Estudo das Chalconas

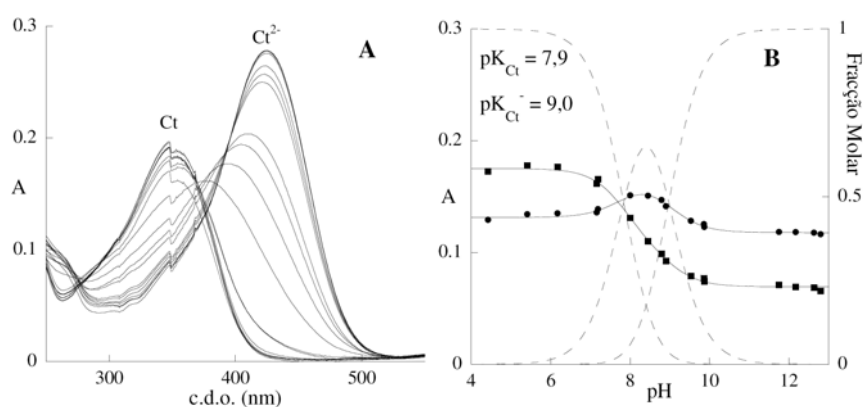
### II.6.1. Estudo da (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (**VIII**)

Como anteriormente referido, as chalconas sem o grupo hidroxilo na posição 2 não podem fechar o anel e formar **AH<sup>+</sup>**, apresentando os seguintes equilíbrios químicos, Esq. **21**.

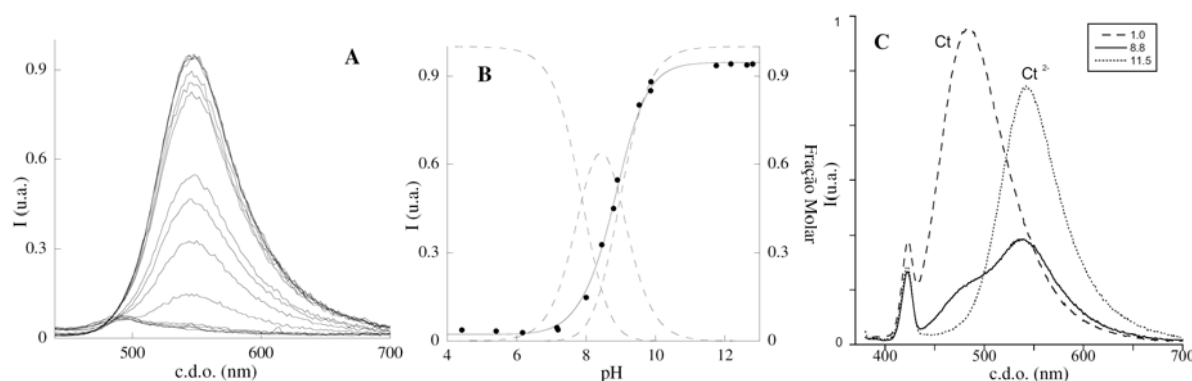


**Esquema 21** – Transformações estruturais em solução aquosa do (E)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (**VIII**)

Como anteriormente descrito para o DHS (**VI**), efectuou-se a titulação da  $Ct^{2-}$  de pH 12 para valores mais baixos de pH por absorção UV/Vis e, adicionalmente, por emissão, Fig. 8 e 9, respectivamente.



**Figura 8.** (A) – Variação dos espectros de absorção com o pH, de pH=13 ( $Ct^{2-}$ ) a pH=4 ( $Ct$ ). (B) – Frações molares de  $Ct$ ,  $Ct^-$  e de  $Ct^{2-}$  em função do pH, com o respectivo ajuste das absorções a 340 (■) e 374 nm (●), determinando-se o  $pK_{Ct}$  e  $pK_{Ct^-}$  de 7,9 e 9,0, respectivamente.

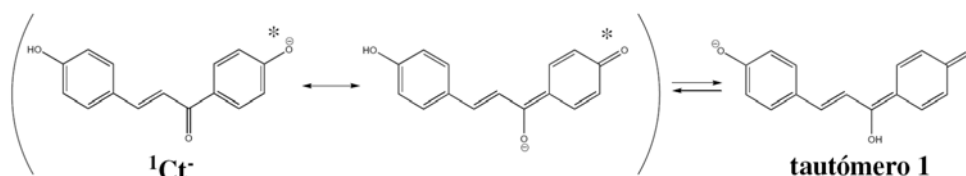


**Figura 9.** (A) - Variação dos espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 420$  nm), com o pH, de pH=13 ( $Ct^{2-}$ ) a pH=4 ( $Ct$ ). (B) – Frações molares de  $Ct$ ,  $Ct^-$  e de  $Ct^{2-}$  em função do pH, com o respectivo ajuste das emissões a 550 nm, determinando-se o  $pK_{Ct}$  e  $pK_{Ct^-}$  de 7,9 e 9,0 respectivamente. (C) - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 370$  nm) a pH's 1; 8,8 e 11,5.

Os resultados apresentados demonstram dois equilíbrios ácidos-base com  $pK$ 's de 7,9 e 9,0, tanto por absorção como por emissão, excluindo a existência de TPEE (transferência de

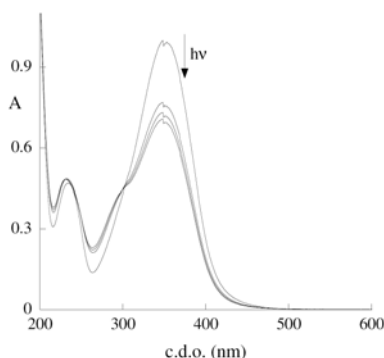
protão no estado excitado)<sup>[65]</sup>. Comparando os espectros obtidos por absorção e emissão, verifica-se um desvio de Stokes em torno dos 120 nm para todas as espécies, sendo **Ct** a espécie mais emissiva a pH's ácidos, seguida pela **Ct<sup>2-</sup>** a pH's básicos e finalmente **Ct<sup>-</sup>** que apresenta uma emissão muito baixa.

A fraca emissão de **Ct<sup>-</sup>** comparativamente com **Ct** e **Ct<sup>2-</sup>** (Fig. 9C) pode ser explicada por uma desactivação no estado excitado da referida espécie, por formação de um tautómero (Esq. 22).



**Esquema 22** – Equilíbrio entre **Ct<sup>-</sup>** e o tautómero 1 em água

Tendo em conta as espectroscopias de <sup>1</sup>H-RMN efectuadas, não se verificou nenhuma evidência para a existência da chalcona *cis*, o que com as chalconas modelo, por irradiação se pôde verificar. Irradiou-se duas soluções de (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (**VIII**) a pH=1,2 e 6,1. O comportamento é semelhante aos dois valores de pH (Fig. 10).

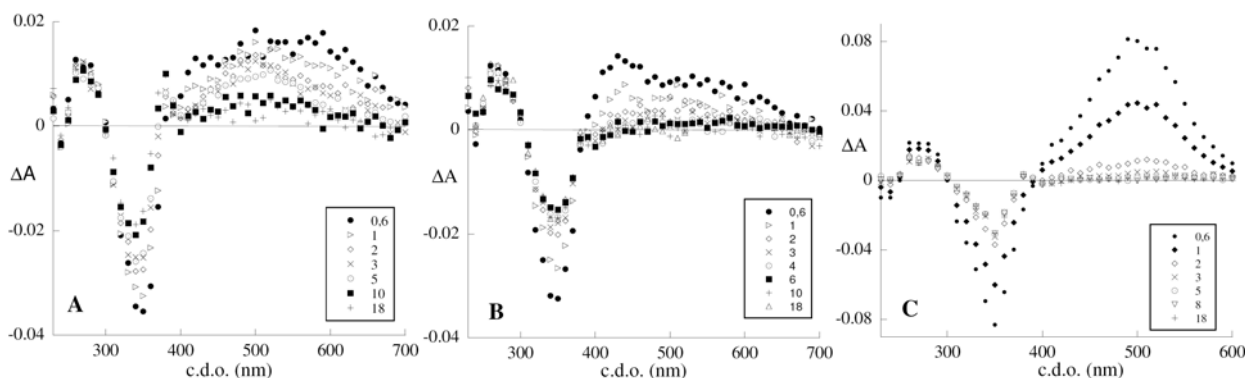


**Figura 10** – Irradiação de uma solução de (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona (**VIII**) a  $\lambda = 365$  nm, pH=6,1.

Constata-se um consumo inicial significativo da chalcona *trans*, possivelmente originando chalcona *cis* mas, por irradiação, não foi possível obter conversão total de uma espécie noutra, uma vez que o sistema atinge um estado foto-estacionário.

Apresentam-se de seguida os espectros de absorção dos transientes obtidos por fotólise de laser pulsado, da chalcona *trans* do composto (**VIII**) (Fig 11). Imediatamente após o flash, verifica-se um consumo da **Ct** e a formação de uma outra espécie que se estende pelo visível. É de salientar que nos encontramos numa escala de tempo muito inferior ( $\mu$ s) à irradiação efectuada (Fig. 10). Poder-se-ia inferir que a espécie formada à escala nano seria **Cc**, mas já se verificou previamente que esta absorve para valores de comprimento de onda inferiores à **Ct**, pelo que essa hipótese foi excluída. Outra possibilidade seria a formação de **Ct<sup>-</sup>** ou ainda **Ct<sup>2-</sup>**.

por TPEE. Esta hipótese foi excluída com base na titulação de emissão, pois a  $Ct^{2-}$  absorve a 435 nm e  $Ct^-$  absorve por volta dos 400 nm, enquanto que o transiente formado se encontra à volta dos 500 nm.



**Figura 11** – Espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (VIII) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). Os tempos indicam o tempo após o pulso em  $\mu s$ . (A) – Solução saturada de árgon a pH=6,1. (B) – Solução equilibrada ao ar a pH=6,1. (C) - Solução equilibrada ao ar a pH=1,2.

A justificação mais adequada aos dados obtidos é a atribuição do transiente obtido a um estado de tripleto, tal como Norikane<sup>[66]</sup> e Wirz<sup>[67]</sup> descreveram para *p*-hidroxiacetofenonas semelhantes. Como esperado para um estado tripleto, verifica-se a alteração das constantes de decaimento na presença e ausência de oxigénio. Esta alteração não é constante para todos os comprimentos de onda, possibilitando a hipótese de formação de duas espécies distintas: a do estado tripleto que é afectada pelo oxigénio, e outra com decaimentos menores (escondida debaixo do estado tripleto) que não é afectada por este.

Os transientes obtidos a pH = 6,1 na ausência e presença de oxigénio, Fig. 11A e 11B respectivamente, sugerem a existência de dois transientes, um a ca. 400 nm que depende da concentração de oxigénio em solução, e outro, a 500-600 nm que aparenta não ser afectado por esta. Os transientes obtidos a pH = 1,2 (Fig. 11C) confirmam a formação das duas referidas espécies, uma com  $\lambda_{\text{máx}}$  dos 400 nm e outra com  $\lambda_{\text{máx}}$  em torno dos 500 nm.

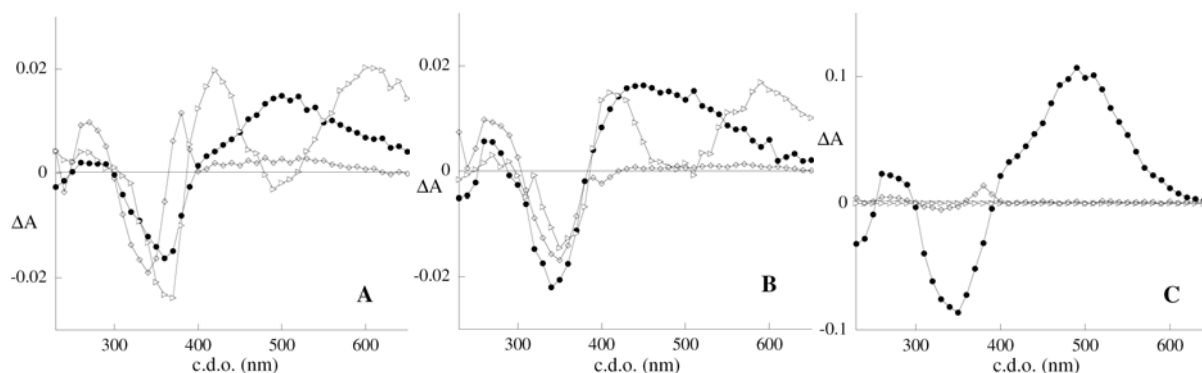
A este valor de pH os transientes são mais intensos e indicativos de uma só espécie formada, pelo que a valores extremamente ácidos de pH verifica-se a formação de uma só espécie e a pH's mais básicos a formação de duas espécies, uma delas dependente do oxigénio.

A importância da síntese das chalconas modelo é verificada neste ponto. O estudo da  $Ct$  a estes valores de pH baixos só foi possível devido às chalconas sem o grupo hidroxilo na posição 2, o que nas chalconas dos 2-fenil-1-benzopirílio e 2-estiril-1-benzopirílio não seria possível devido ao fecho do anel e consequente formação de  $AH^+$ .

Foi efectuada uma análise global dos decaimentos obtidos de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta A_{\lambda} = a_{1\lambda} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_{2\lambda} e^{-\frac{t}{\tau_2}} + a_{3\lambda} \quad \text{Equação 13}$$

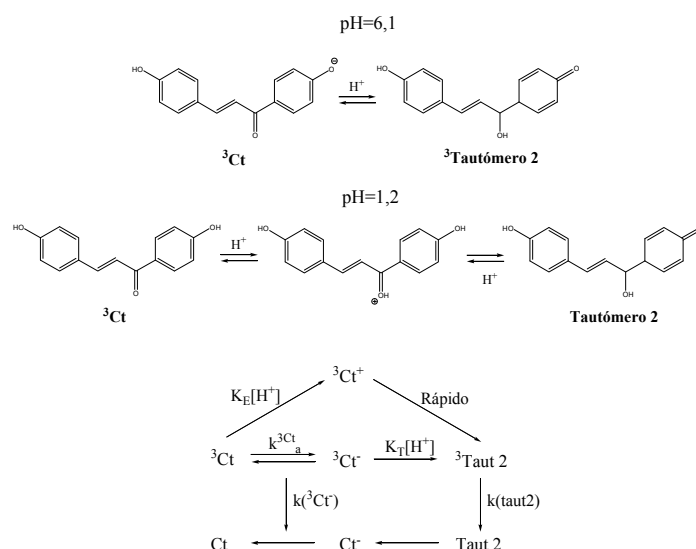
em que  $\Delta A_\lambda$  se refere à variação medida em absorvância ao comprimento de onda  $\lambda$ ;  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de vida dos dois processos verificados;  $a_{1\lambda}$  e  $a_{2\lambda}$  as respectivas amplitudes e  $a_{3\lambda}$  a amplitude residual depois dos dois processos terminarem.



**Figura 12** – Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (VIII) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). (A) – Solução saturada de argon a pH=6,1. (B) – Solução equilibrada ao ar a pH=6,1. (C) - Solução equilibrada ao ar a pH=1,2.

A pH=6,1 (solução saturada de argon) os decaimentos foram ajustados com  $\tau_1=6 \mu\text{s}$  e  $\tau_2=0,53 \mu\text{s}$ , e na mesma solução equilibrada ao ar, os decaimentos foram de  $\tau_1=1,1 \mu\text{s}$  e  $\tau_2=0,38 \mu\text{s}$ , Fig. 12A e 12B. A pH=1,2 só se observa um processo com  $\tau=0,76 \mu\text{s}$ , Fig. 12C.

Segundo Wirz<sup>[67]</sup>, os comportamentos observados podem ser explicados pela transferência de protão no estado excitado a pH=6,1 que, leva à formação do  $^3\text{Ct}^-$  em equilíbrio com  $^3\text{Ct}$ . Este processo nunca se conseguiria ver na nano flash uma vez que a constante de desprotonação é superior a  $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ . A referida espécie ( $^3\text{Ct} \leftrightarrow ^3\text{Ct}^-$ ) corresponde assim, ao transiente que absorve em torno dos 400 nm (varia com oxigénio) que, ao desaparecer, origina o transiente que absorve em torno dos 500 nm ( $^3\text{Taut}2$ ). Este último não é influenciado pelo oxigénio, mas sim pela quantidade de transiente formado a 400 nm, e é igualmente o único transiente que se verifica a pH=1,2, neste caso formado por catálise ácida (Esq. 23).

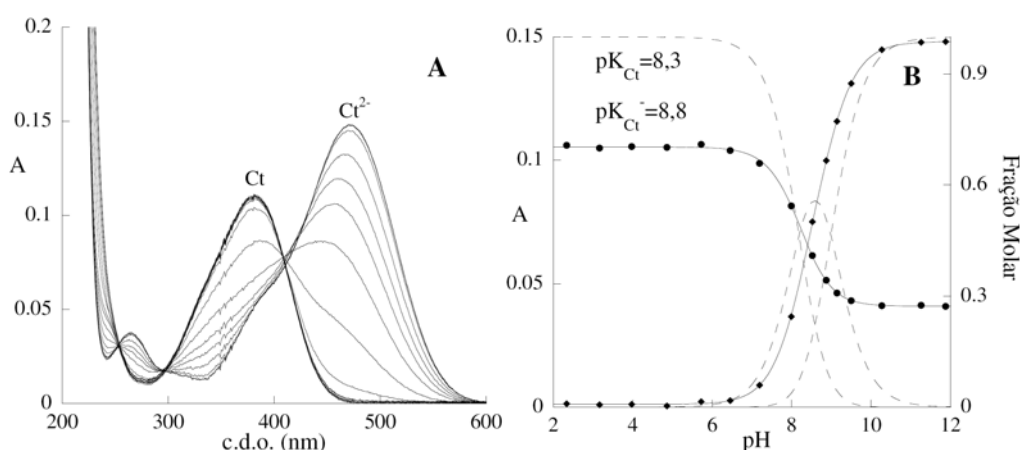


**Esquema 23** – Esquema cinético para a formação do  $^3\text{Tautómero 2}$ .

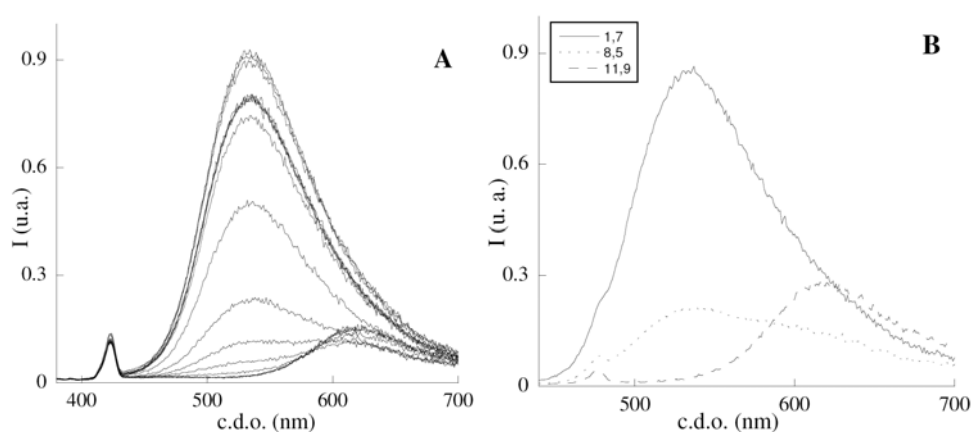


## II.6.2. Estudo da (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona (IX)

Uma vez compreendido o comportamento da chalcona sem o grupo hidroxilo na posição 2 dos 2-fenil-1-benzopirílio, efectuou-se o mesmo estudo para a chalcona análoga respectiva dos 2-estiril-1-benzopirílio. Em geral o comportamento obtido é semelhante. Os máximos de absorção e emissão encontram-se deslocados para valores de comprimento de onda superiores mas, mais uma vez, obtiveram-se dois equilíbrios ácido/base, tanto por absorção como por emissão, Fig. 13 e 14.

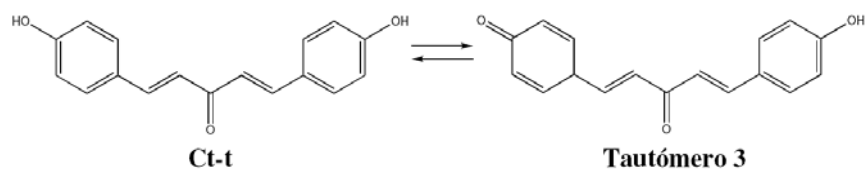


**Figura 13** (A) - Variação dos espectros de absorção com o pH, de pH=12 (Ct<sup>2-</sup>) a pH=2 (Ct). (B) – Fracções molares de Ct, Ct<sup>-</sup> e de Ct<sup>2-</sup> em função do pH, com o respectivo ajuste das absorções a 370 (●) e 473 nm (■), determinando-se o pK<sub>Ct</sub> e pK<sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,3 e 8,8 respectivamente.



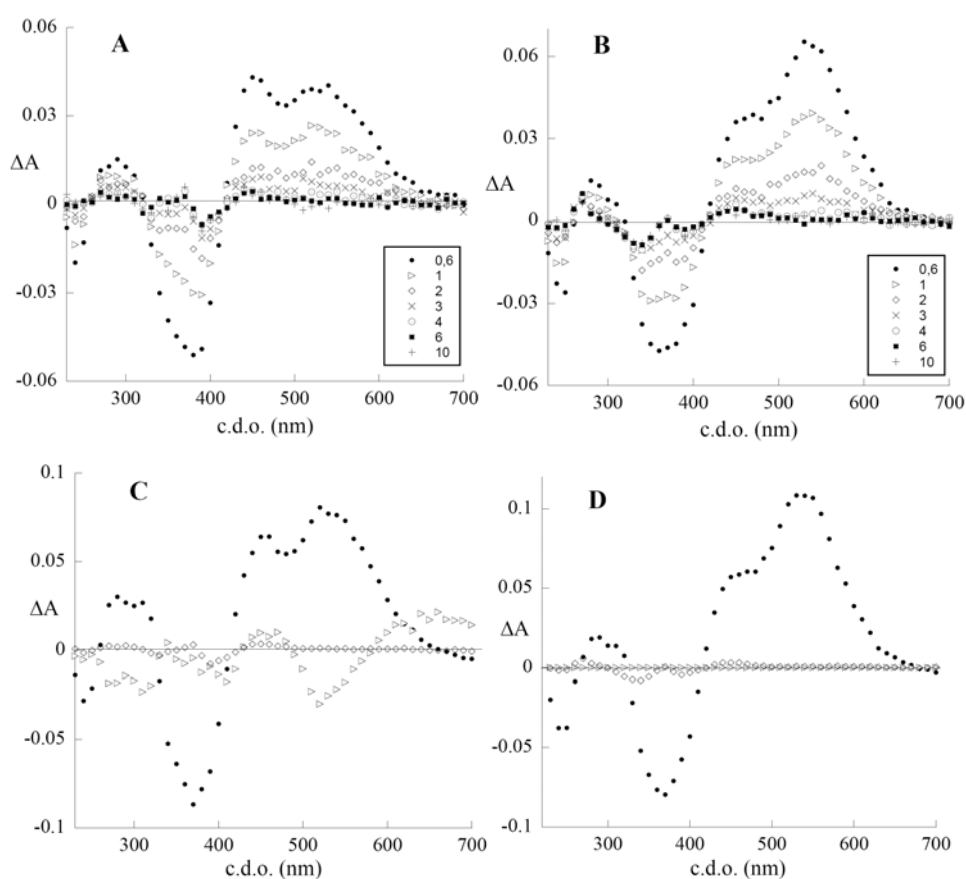
**Figura 14.** (A) - Variação dos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm), com o pH, de pH=12 (Ct<sup>2-</sup>) a pH=2 (Ct). (B) – Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm) a pH's 1,7; 8,5 e 11,9. Determinou-se o pK<sub>Ct</sub> e pK<sub>Ct<sup>-</sup></sub> de 8,3 e 8,8 respectivamente.

Verifica-se a fraca emissão de Ct<sup>-</sup> sendo novamente excluída a transferência de próton no estado excitado, pelo que se deve obter um comportamento semelhante para este composto, Fig. 15.



**Figura 15** – Equilíbrio entre **Ct-t** e tautómero 3

Os espectros de absorção dos transientes obtidos relativamente ao composto (**IX**) são semelhantes aos obtidos para o composto (**VIII**). A pH=5 obteve-se  $\tau_1=1\ \mu\text{s}$  e  $\tau_2=0,37\ \mu\text{s}$ , e a pH=1,2 só se observa um processo com  $\tau=1,1\ \mu\text{s}$  (Fig. 16).



**Figura 16**– Espectros de absorção dos transientes obtidos do composto (**IX**) numa mistura de água (90%) e etanol (10%). Os tempos indicam o tempo após o pulso em  $\mu\text{s}$ . (A) - Solução equilibrada ao ar, pH=5. (B) – Solução equilibrada ao ar, pH=1,2. (C) - Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (A). (D) - Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (B).

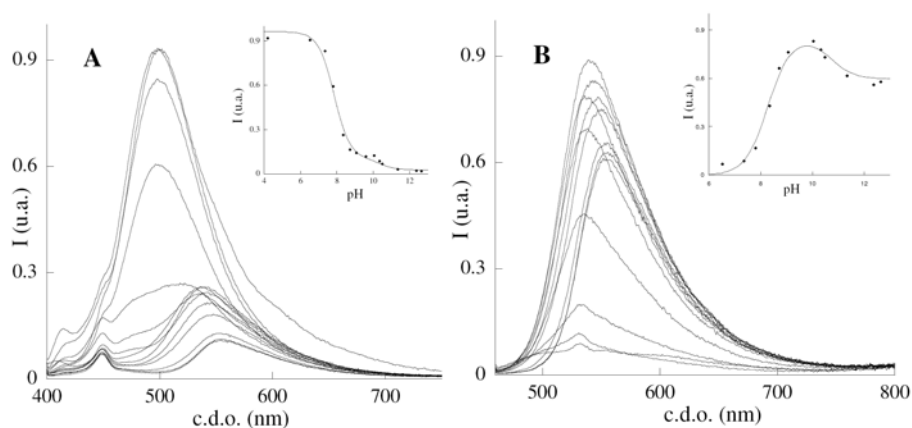
A diferença mais significativa entre os compostos é a recuperação da **Ct** no fim dos processos. No caso do composto (**VIII**) - Fig. 12- não se verifica praticamente nenhuma recuperação de **Ct**, enquanto que no composto (**IX**) - Fig. 16 - é quase total. A quantidade de **Ct** não recuperada corresponde à **Cc** formada que, neste último caso é praticamente nula, originando um rendimento quântico muito baixo, explicando o porquê de nunca se ter obtido

nenhuma evidência experimental (absorção,  $^1\text{H}$ -RMN) para a existência da espécie *cis-cis*, já que ao fim de 10  $\mu\text{s}$  todos os processos reverteram novamente a **Ct**. Observando as amplitudes dos transientes é possível inferir a proporção das espécies formadas: a divisão entre o máximo de absorção do tripleto formado sobre a chalcona consumida imediatamente após o flash, é de 0,6 para o composto (**VIII**) e de 1,6 para o composto (**IX**). É agora perceptível que, no último caso, a percentagem de tripleto formado é superior, mas a recuperação de **Ct** também o é, sendo a conversão **Ct** em **Cc** muito baixa.

Pode concluir-se que a isomerização *trans-cis*, apesar de pequena, ocorre no estado excitado singlete, no composto (**VIII**) - Fig. 10 - enquanto que no composto (**IX**), no qual o estado tripleto é maioritário, a eficiência de isomerização é menor. Apesar do comportamento muito semelhante entre si a nível de absorção e emissão, a formação de **Cc** é mais eficiente no composto (**VIII**).

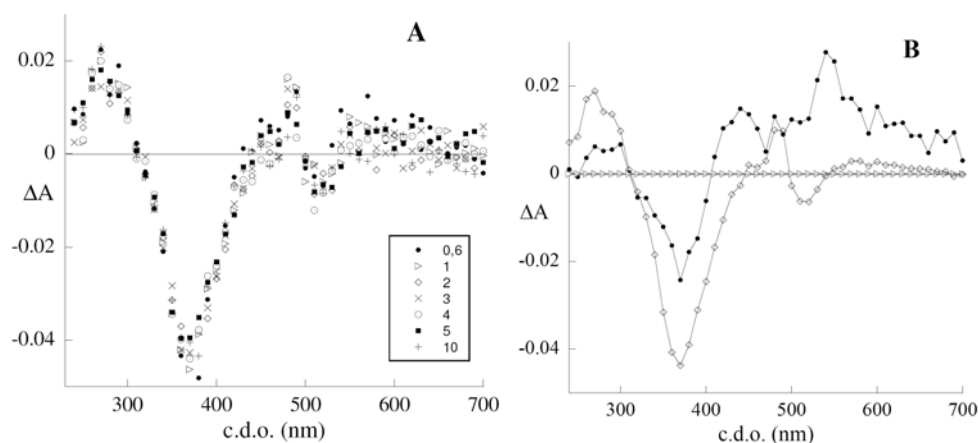
### II.6.3. Estudo da 2,4,4'-trihidroxichalcona

A 2,4,4'-trihidroxichalcona provém do DHF a pH's neutros, tendo já sido este estudado em grande detalhe.<sup>[1, 68, 69]</sup> Efectuou-se novamente a titulação da chalcona ionizada onde se obteve os  $\text{pK}'\text{s}$  de 8,0 e 10,4. A titulação por emissão foi igualmente efectuada, na qual se obteve os mesmos valores (Fig. 17). Uma vez que a chalcona em questão contém um grupo hidroxilo na posição 2, não é possível efectuar estudos a pH's ácidos devido ao fecho do anel.



**Figura 17.** Espectros de emissão obtidos da 2,4,4'-trihidroxichalcona numa mistura de água (90%) e etanol (10%) em função do pH (**A**) -  $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ . Com o ajuste das absorções a 505 nm, determinando-se o  $\text{pK}_{\text{Ct}}$  e  $\text{pK}_{\text{Ct}}^-$  de 7,9 e 10,4 respectivamente (**B**) -  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ . Determinou-se o  $\text{pK}_{\text{Ct}}$  e  $\text{pK}_{\text{Ct}}^-$  de 8,0 e 10,4 respectivamente.

Os transientes de absorção obtidos para a 2,4,4'-trihidroxichalcona apresentam-se na Fig. 18.



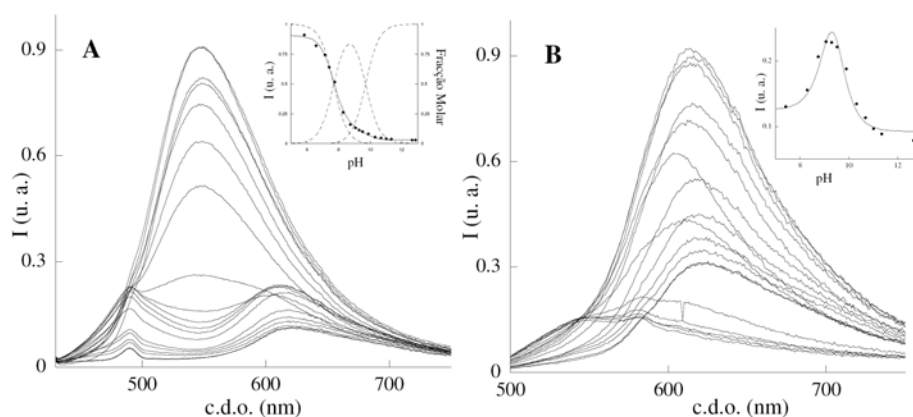
**Figura 18(A)** – Espectros de absorção dos transientes obtidos da 2,4,4'-trihidroxichalcona numa mistura de água (90%) e etanol (10%), solução equilibrada ao ar, pH=5,2. Os tempos indicam o tempo após o pulso em  $\mu\text{s}$ . **(B)** – Análises globais dos espectros de absorção dos transientes obtidos em (A).

Ao contrário dos casos apresentados anteriormente, a pH's próximos da neutralidade, neste caso a pH=5,2, os decaimentos foram ajustados só com uma mono-exponencial  $\tau_1=0,42 \mu\text{s}$ . É de salientar a fraca intensidade do transiente proveniente do estado de tripleto e o grande consumo da Ct que, mesmo após o fim dos processos, continua sem recuperar. Esta recuperação tem lugar numa escala de tempo muito superior (minutos) que corresponde à isomerização *cis-trans*, pelo que agora é compreensível o fotocromismo já reportado para este composto.<sup>[68]</sup> Apesar de se verificar a formação de um estado tripleto bem como a de um tautómero, estes processos são pouco competitivos relativamente ao processo de isomerização.

#### II.6.4. Estudo da (1E,4E)-1-(2,4-dihidroxifenil)-5-(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona

A (1E,4E)-1-(2,4-dihidroxifenil)-5-(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona é formada a partir do cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (VI), a pH's próximos da neutralidade, ver Tab. 2 pág. 27. O estudo anteriormente apresentado relativo às chalconas foi na tentativa de perceber a falta de fotocromismo deste composto (VI) em água, comparativamente ao seu análogo DHF. Espera-se agora perceber este facto.

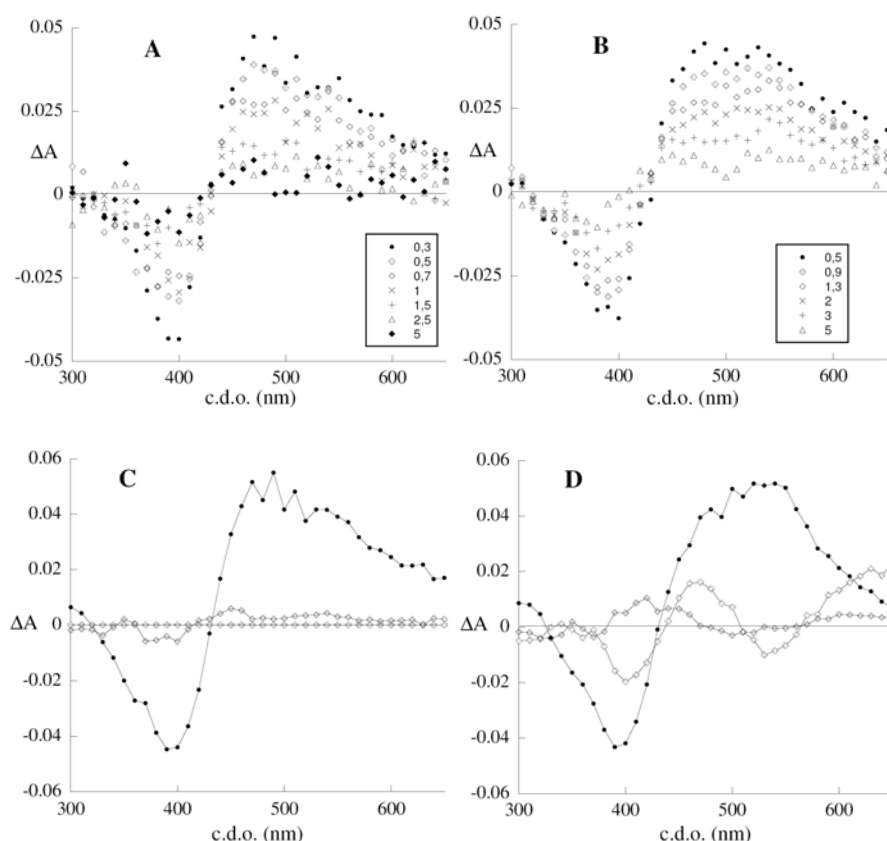
As titulações das chalconas ionizadas já foram anteriormente apresentadas, com  $pK_{Ct}$  e  $pK_{Ct^-}$  de 8,0 e 9,9 respectivamente. O mesmo procedimento foi novamente efectuado por emissão (Fig. 19) de modo a excluir transferência de protão no estado excitado, e em 10% de etanol devido à grande precipitação da chalcona em meio aquoso. As curvas de titulação por emissão podem ser ajustadas com os pK's anteriormente obtidos por absorção, excluindo mais uma vez a TPEE.



**Figura 19** - Espectros de emissão em função do pH numa mistura de água (90%) e etanol (10%). (A)  $\lambda_{\text{exc}} = 420$  nm, com ajuste a  $\lambda_{\text{emis}} = 550$  nm determinou-se  $\text{pK}_{\text{Ct}}$  e  $\text{pK}_{\text{Ct}}^-$  de 8,0 e 10,4 respectivamente. (B) –  $\lambda_{\text{exc}} = 485$  nm, com ajuste a  $\lambda_{\text{emis}} = 620$  nm determinou-se  $\text{pK}_{\text{Ct}}$  e  $\text{pK}_{\text{Ct}}^-$  de 8,4 e 10,4 respectivamente.

A intensidade da emissão diminui com o aumento do pH, da forma neutra para as ionizadas, provavelmente devido à formação de tautómeros, mediados por catálise básica.

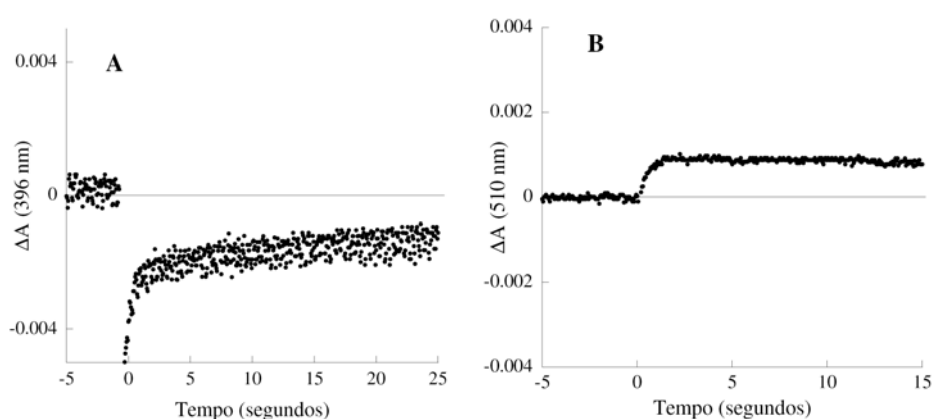
Seguidamente são apresentados os espectros de absorção dos transientes obtidos, bem como as suas análises globais (Fig. 20).



**Figura 20** – Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (VI) numa mistura de água (90%) e etanol (10%), a pH=7. Os tempos indicam o tempo após o pulso em  $\mu\text{s}$ . (A) – Solução equilibrada ao ar. (B) – Solução saturada de argon. (C) – Análise global de A. (D) – Análise global de B.

Apesar de não se mostrarem tão claros como os transientes obtidos para as chalconas, constata-se o mesmo transiente do estado tripleto, que neste caso se verifica ainda mais intenso. Outro factor importante é a total recuperação da chalcona, como verificado no composto (**IX**), indicando a supressão quase total de isomerização *cis-trans* pelo estado tripleto. Para os transientes obtidos na presença de oxigénio, os decaimentos foram ajustados com uma mono-exponencial com tempo de vida  $\tau_1=1\ \mu\text{s}$ , enquanto que na ausência de oxigénio os decaimentos foram ajustados com dois tempos de vida  $\tau_1=3,1\ \mu\text{s}$  e  $\tau_2=0,5\ \mu\text{s}$ .

Foi ainda efectuada flash fotólise na escala dos segundos, de modo a verificar o que é formado a partir da pouca percentagem de chalcona que não recupera em escalas temporais de sub-segundos (Fig. 21).



**Figura 21** - Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (**VI**) numa mistura de água (90%) e etanol (10%), a pH=4,9 seguidos a 396 nm (**A**) e a 510 nm (**B**). Foi obtido um tempo de vida de  $\tau=2,1\text{s}^{-1}$ .

Num instante inicial imediatamente após o flash, não visível nesta escala de tempo, tem-se a formação de **Cc** à custa do consumo de **Ct**. Ocorrem agora dois processos competitivos, a recuperação de **Ct** e a formação de **A/AH<sup>+</sup>** (dependendo do pH). Um terceiro processo provém da recuperação de **Ct** de **A/AH<sup>+</sup>**.

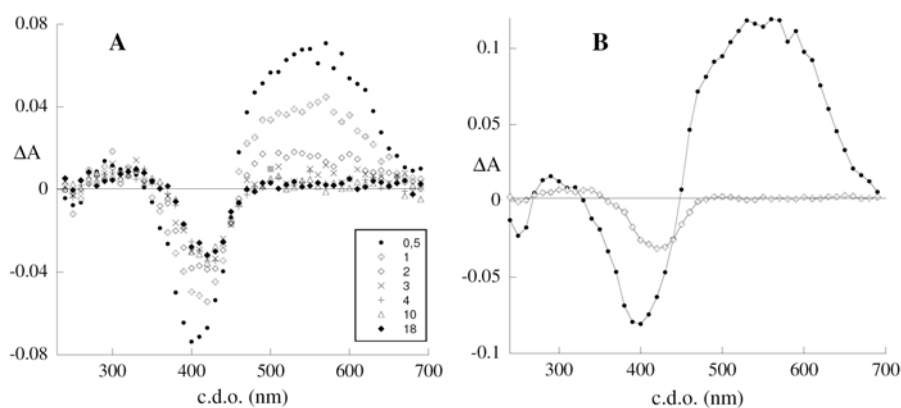
Verifica-se assim, a 396 nm a pequena recuperação da chalcona e a 510 nm a formação de **A/AH<sup>+</sup>**, ambos os processos com tempo de vida  $\tau=2,1\text{s}$ . Este processo é dependente do pH, sendo que a valores mais básicos se verifica total recuperação de **Ct** e nenhuma percentagem de **A** é formada.

A constante obtida para a recuperação de **Ct** a partir de **A/AH<sup>+</sup>** ( $\tau=2,1\text{s}$ ;  $k=0,47\ \text{s}^{-1}$ ) deveria ser semelhante às constantes obtidas aquando dos saltos de pH efectuados (como se de um salto de pH de 1 para 4,9 se tratasse). Da curva em sino obtida para o DHS (**VI**) – ver pág. 58, Fig. 5 – verifica-se uma constante de  $0,0015\ \text{s}^{-1}$ , mais de cem vezes inferior à obtida pela flash fotólise na escala dos segundos. Esta diferença significativa deve-se à contribuição difusional. Enquanto que em saltos de pH toda a solução passa de pH 1 para 4,9, e a formação de **Ct** depende somente do comportamento do sistema, na flash fotólise só uma pequena

percentagem de  $A/AH^+$  formada é que recupera a  $Ct$ , sendo que maioritariamente em solução se encontra  $Ct$ , favorecendo e aumentando assim a constante de recuperação de  $Ct$ .

É agora compreensível a falta de fotocromismo do cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (VI), a chalcona proveniente deste quando irradiada forma maioritariamente um  $^3Ct$  e não  $Cc$  que permite a formação da forma corada. É de salientar que a isomerização  $Ct \leftrightarrow Cc$  provém da espécie singleto. A pequena percentagem de  $Cc$  formada (e consequentemente algum  $A/AH^+$  formado) recupera rapidamente a  $Ct$ , impedindo o aparecimento de cor.

Como já verificado anteriormente, a introdução de micelas CTAB favorece a formação do  $AH^+$  e, como consequência, um bom fotocromismo. Efectuaram-se estudos na escala dos nano segundos para a solução anteriormente apresentada com bom fotocromismo no estudo de CTAB (Fig. 22).



**Figura 22.** (A) – Espectros de absorção dos transientes obtidos para a chalcona do composto (VI) em CTAB 0,2 M, pH=1,44. Os tempos indicam o tempo após o pulso em  $\mu s$ .

(B) – Análise global de A,  $\tau=0,9 \mu s$ .

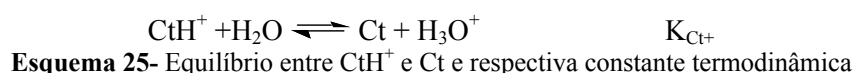
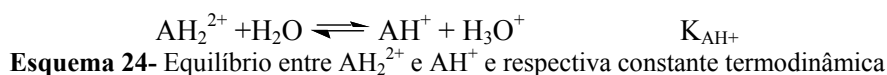
Os transientes obtidos apresentam um comportamento semelhante comparativamente às soluções em água, verificando-se igualmente a formação do estado tripleto. É de notar uma maior intensidade nos transientes e a recuperação parcial da  $Ct$  após o decaimento do tripleto. Este facto justifica a presença de fotocromismo em micelas CTAB. Após o decaimento do tripleto ainda existe chalcona isomerizada que permite a formação de flavílio.

#### II.6.5. Estudo do cloreto de 7-hidroxi- 2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS)

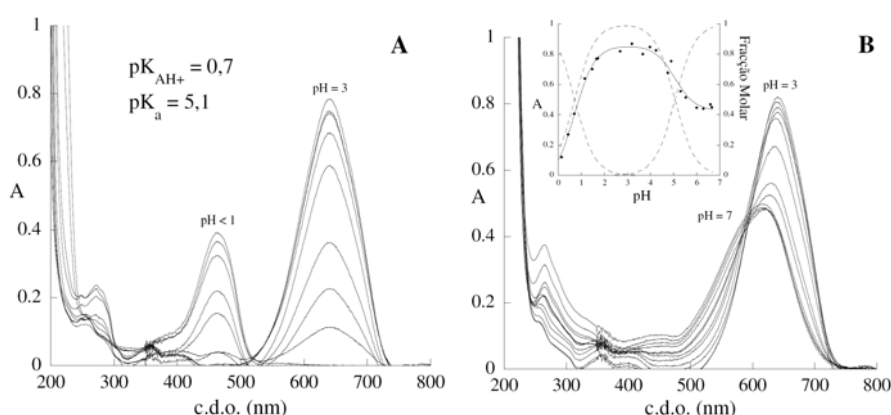
O segundo sal 2-estiril-1-benzopirílio estudado neste trabalho é o DAS (VII). Sais flavílios com grupos amino substituintes na posição 7 permitem um aumento de conjugação do sistema, deslocando as bandas de absorção para valores de comprimentos de onda superiores<sup>[20]</sup>, conferindo aos mesmos uma coloração diferente.

De igual modo como para o DHS (VI), procedeu-se à caracterização do DAS (VII) por estudos químico-físicos. Este último demonstrou grande tendência para precipitar em solução aquosa, pelo que o seu estudo foi efectuado em solução com 29 % de acetonitrilo.

Devido à presença de um grupo amino protonável, este composto apresenta o ião dipositivo  $AH_2^{2+}$  a valores de pH muito ácidos, com um máximo de absorção a 463 nm. É necessário considerar os seguintes equilíbrios<sup>[20]</sup>:



Pelos espectros de absorção UV/Vis imediatamente após o ajuste de pH de uma solução mãe a pH=1 para valores superiores<sup>\*\*\*</sup>, é possível verificar a presença de três espécies,  $AH_2^{2+}$  a 463 nm,  $AH^+$  a 639 nm ( $\epsilon_{\max} = 47197 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) e a base quinoidal **A** em torno dos 600 nm (Fig. 23).

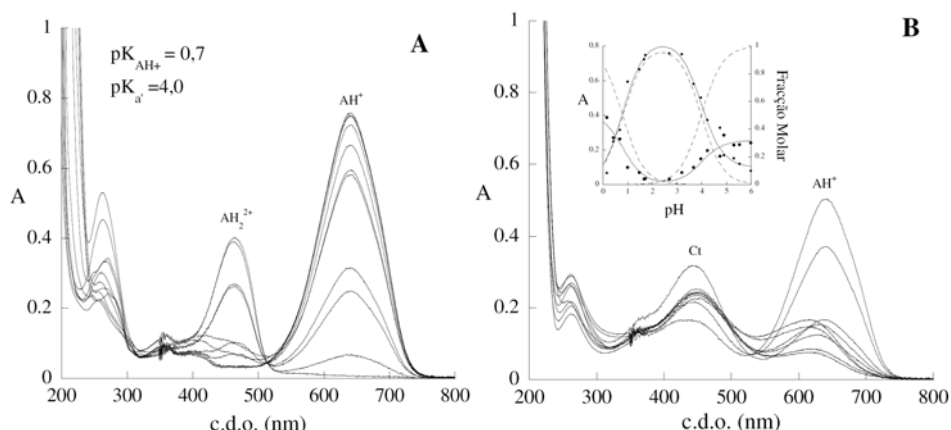


**Figura 23** - Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] =  $1,02 \times 10^{-4} \text{ M}$  após ajuste de pH. (A) - entre pH -0,8 e 3. (B) - entre pH 3 e 7. Fazendo o ajuste das absorções a 463 e 639 nm, determinou-se o  $pK_{AH^+}$  e o  $pK_a$  de 0,7 e 5,1 respectivamente.

O equilíbrio térmico é atingido ao fim de um dia, no qual se verificam três espécies,  $AH_2^{2+}$ ,  $AH^+$  e **Ct** (Fig. 24). Uma vez que  $AH_2^{2+}$  e **Ct** absorvem aproximadamente aos mesmos comprimentos de onda, a nível representativo e de melhor compreensão, os espectros foram novamente separados por escala de pH.

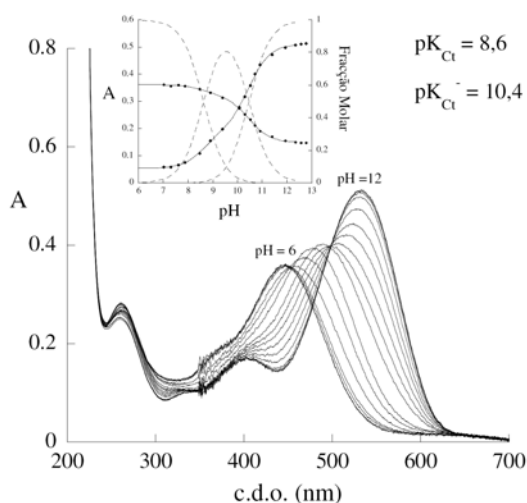
<sup>\*\*\*</sup> As soluções foram preparadas pela mistura de 500  $\mu\text{L}$  de solução mãe, 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrilo, 1 mL de solução tampão ao pH desejado, 500  $\mu\text{L}$  de NaOH 0,1M de modo a neutralizar o pH da solução mãe e 500  $\mu\text{L}$  de  $H_2O$ . Esta titulação foi efectuada ao abrigo da luz a fim de impedir fotoisomerizações.





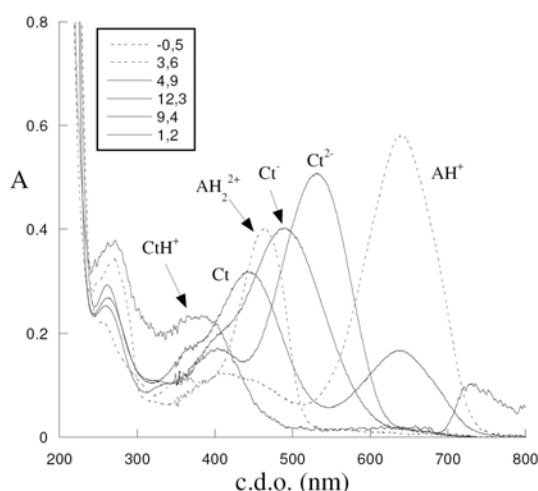
**Figura 24-** Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] =  $1,02 \times 10^{-4}$  M no equilíbrio térmico -1-dia-. (A) - entre pH -0,8 e 3. (B) - entre pH 3 e 7. Fazendo o ajuste das absorções a 463 e 639 nm, determinou-se o  $pK_{AH^+}$  e o  $pK_a$  no equilíbrio de 0,7 e 4,0 respectivamente.

A valores básicos de pH, as chalconas *trans* ionizadas são novamente as mais estáveis termodinamicamente.<sup>[20]</sup> A titulação de  $Ct^{2-}$  para valores de pH mais ácidos permite verificar a formação das espécies  $Ct^-$  e  $Ct$  (Fig. 25).



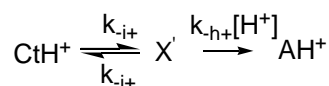
**Figura 25 -** Espectros das soluções do [7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] =  $1,02 \times 10^{-4}$  M entre pH 12 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 442 e 533 nm, determinou-se o  $pK_{Ct}$  e  $pK_{Ct^-}$  de 8,6 e 10,4 respectivamente.

Acidificando a valores muito ácidos de pH uma solução equilibrada de  $Ct^{2-}$ , verifica-se a formação imediata de  $CtH^+$ , que converte a  $AH^+$  ou a  $AH_2^{2+}$  consoante o pH. Apresenta-se na Fig. 26 os máximos de absorção das principais espécies e os respectivos pH's a que foram obtidas.



**Figura 26** – Espectro de absorção de algumas espécies detectadas no equilíbrio químico do cloreto 7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio (VII)

Quando levados a cabo uma série de saltos de pH, em cada um deles é determinada uma constante de velocidade observada, que no caso em questão se trataram sempre de cinéticas de primeira ordem. Tendo em conta o esquema 26, da formação de  $\text{AH}^+$  a partir de  $\text{CtH}^+$ , a equação 12 deixa de explicar todas as cinéticas. É necessário considerar um novo equilíbrio, em que  $\text{X}'$  é considerado como  $\text{Cch}^+$  e  $\text{B}_2\text{H}^+$  em equilíbrio rápido, os quais permitem a formação irreversível de  $\text{AH}^+$  a partir de  $\text{CtH}^+$ .<sup>[20]</sup>

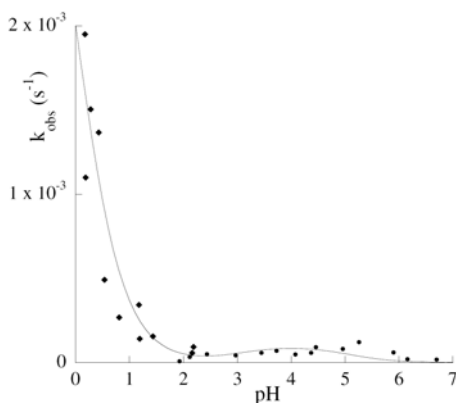


**Esquema 26** - Representação do sistema global e respectivas constantes termodinâmicas

$$k_{obs} = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{Ct}^+}} k_{-i+} [\text{H}^+]}{\frac{k_{i+}}{k_{-h+}} + [\text{H}^+]}$$

**Equação 14**

Nos equilíbrios que envolvam a formação de  $\text{CtH}^+$  (saltos de pH de 12 para valores muito ácidos) utiliza-se a equação 14 e, nos restantes casos, a 12, pelo que a soma das duas equações permite um ajuste aos pontos experimentais obtidos (Fig. 27). Para efectuar o devido ajuste foi necessário determinar experimentalmente  $\text{pK}_{\text{Ct}^+} = 2,85$ .

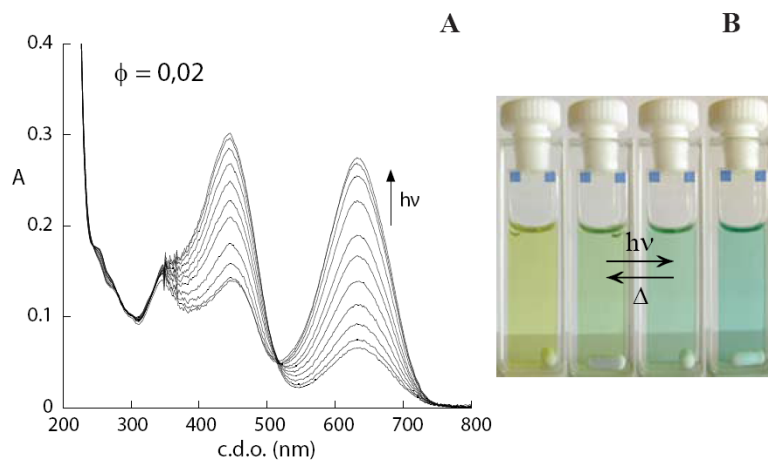


**Figura 27** - Constante observada *versus* pH. O ajuste da curva foi conseguido com as seguintes constantes:  $K_h K_t k_i = 1,0 \times 10^{-7} \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ,  $K_t k_i / k_{-h} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1})$ ,  $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1})$ ,  $k_{-i}^+ = 4,0 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1})$  e  $k_i / k_{-h}^+ = 1 \text{ (s}^{-1})$ .

Através do ajuste das referidas equações nos pontos experimentais foi possível determinar as seguintes constantes:  $K_h K_t k_i = 1,0 \times 10^{-7} \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ,  $K_t k_i / k_{-h} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1})$ ,  $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1})$ ,  $k_{-i}^+ = 4,0 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1})$  e  $k_i / k_{-h}^+ = 1 \text{ (s}^{-1})$ .

### II.6.5.1. Fotoquímica em CTAB

Tal como o seu análogo 7-(*N,N*-dimetilamino)-4'-hidroxiflavílio<sup>[62]</sup>, não se verifica fotoquímica do DAS (VII) em água mas, através da introdução de micelas CTAB, constata-se a presença de fotocromismo eficiente. Apesar do baixo rendimento quântico,  $\phi = 0,02$ , é notória a alteração de cor. Na Fig. 28 apresenta-se o sistema irradiado a  $\lambda = 436 \text{ nm}$ , que atinge um máximo de alteração de cor ao fim de 50 min ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7} \text{ Einstein min}^{-1}$  a  $\lambda = 436 \text{ nm}$ ). O mesmo efeito foi conseguido por irradiação solar (não apresentado) ao fim de 30 min. O sistema reverte totalmente ao seu estado inicial com uma constante  $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 28** - (A) –Diferenças espectrais após irradiação de uma solução de [cloreto de 7-hidroxi-4'-dimetilamino-2-estiril-1-benzopirílio] =  $4,61 \times 10^{-5} \text{ M}$  em micelas CTAB (0,2M) a pH 1,9 ( $I_0 = 2,8 \times 10^{-7} \text{ Einstein min}^{-1}$  a  $\lambda = 436 \text{ nm}$ ),  $t = 0,1, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40$  e 50 min.  
(B) – Cor das soluções a 0, 15, 30 e 50 min

## II.7. Estudo de sais flavílio com propriedades electroquímicas – Viologénio

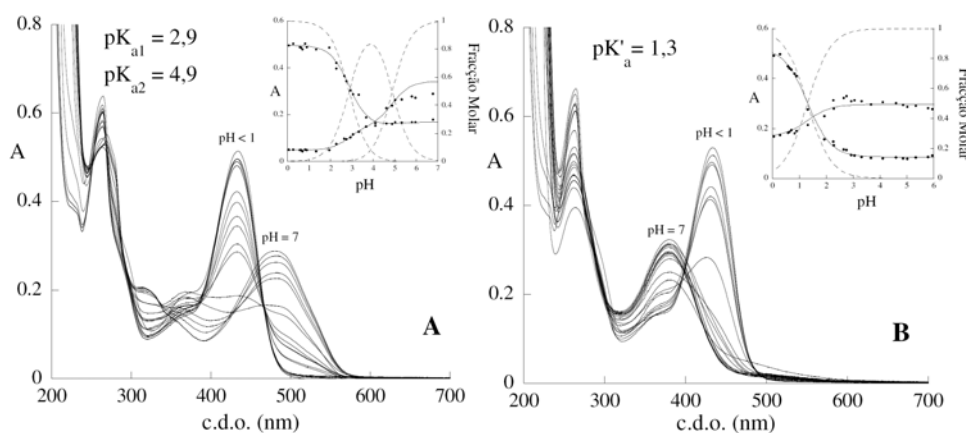
Apesar de se terem sintetizado diversos flavílios ligados covalentemente ao viologénio, não foi possível efectuar um estudo completo para todos eles, pelo que se escolheu o perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI) para um estudo inicial, ver pág. 48. Apesar de existir uma ponte entre os grupos funcionais ( $\text{CH}_2$ ), e do viologénio ser teoricamente independente do pH, existe a possibilidade de transferência de cargas para este aquando da titulação dos flavílios, pelo que, apesar dos flavílios serem iguais, podem ou não exibir  $\text{pK}'\text{s}$  iguais.

### II.7.1. Estudo do perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI)

Uma vez que se desconhecia por completo o comportamento deste tipo de compostos em solução, foi preparada uma solução mãe a  $\text{pH} = 1$  a fim de verificar a sua estabilidade. A titulação da solução mãe a  $\text{pH}=1$  apresentou dois problemas: grande precipitação de composto a  $\text{pH}'\text{s}$  próximos da neutralidade, e aquando da adição de ácido 10M, a banda de absorção correspondente ao flavílio aumentava.

Após um estudo de solubilidade e verificação da estabilidade dos catiões flavílio de uma solução mãe a  $\text{pH} = 0$ , efectuou-se o estudo do perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (XVI) em solução com 21 % de acetonitrilo.

Por uma questão de simplicidade na nomenclatura, e ainda que esta espécie de flavílio tenha quatro cargas positivas na sua forma mais ácida, considera-se  $\text{AH}^+$  quando ambos os dois fenóis se encontram protonados e a base quinoidal **A**, quando ambos os fenóis já foram desprotonados, sendo  $\text{pK}_{a1}$  a primeira desprotonação e  $\text{pK}_{a2}$  a segunda.



**Figura 29-** Espectro das soluções do  $[1,1'\text{-di-}[(7\text{-hidroxiflavílio-4'-il)metil}]\text{-4,4'-bipiridínio}] = 7,11 \times 10^{-5}$  M (A) – Após o ajuste de pH. (B) - no equilíbrio térmico -1-dia-. Fazendo o ajuste das absorções a 434/481 nm determinou-se o  $\text{pK}_{a1}$  e o  $\text{pK}_{a2}$  no imediato de 2,9 e 4,9 e a 382/433 nm,  $\text{pK}'_a = 1,3$  no equilíbrio.

Na Fig. **29** encontram-se os espectros de absorção UV/Vis obtidos imediatamente após o ajuste do pH<sup>†††</sup> (Fig. **29A**) e no equilíbrio térmico (Fig. **29B**). Com o aumento de pH verifica-se o desaparecimento do  $\text{AH}^+$  a 434 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 36135 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) e o aparecimento da base quinoidal **A** a 481 nm (Fig. **29A**). É de salientar que o composto possui quatro cargas positivas na forma totalmente protonada, pelo que a formação da base quinoidal origina uma molécula com duas cargas positivas.

Outro factor importante é a aparente evidência de dois pontos isobésticos para dois flavílios iguais, ou seja, a desprotonação de ambos os flavílios, que podem ou não comunicar entre si, pensava-se ser imediata para ambos, facto que não se verifica. Se existe de facto comunicação entre os flavílios, e considerando a possibilidade das duas desprotonações serem quase imediatas, a desprotonação do primeiro iria afectar a segunda desprotonação, influenciando deste modo o valor do  $\text{pK}_{\text{a}2}$ . No caso de não serem imediatas, ir-se-ia obter igualmente dois valores de  $\text{pK}$ , razão pela qual, não se poder concluir que exista comunicação entre si.

O equilíbrio térmico é atingido ao fim de 1 dia (Fig. **29B**), no qual se verifica as duas espécies termodinamicamente mais estáveis,  $\text{AH}^+$  e **Ct** (382 nm). Mais uma vez, é aparente a existência de dois pontos isobésticos.

Comparando com o estudo anteriormente efectuado por *Pina et al* relativamente ao 7-hidroxiavilíio<sup>[70]</sup>, o catião avilíio absorve a 435 nm, a base quinoidal a 474 nm e a chalcona *trans* a 360 nm. Desconhece-se se este desvio, apesar de pequeno, se deve à presença de dois flavílios ou ao viologénio.

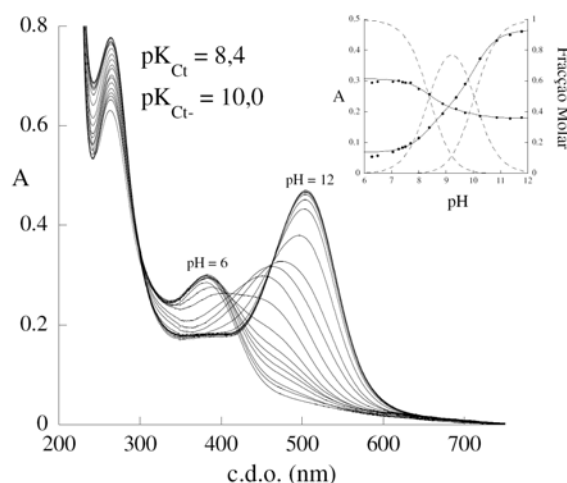
Com objectivo meramente ilustrativo, apresentam-se as cores obtidas aquando da titulação do perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxiavilíio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (Fig. **30**).



**Figura 30** – Cores obtidas aquando a titulação do perclorato 1,1'-di-[(7-hidroxiavilíio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio entre  $0 < \text{pH} < 7$  após o ajuste de pH.

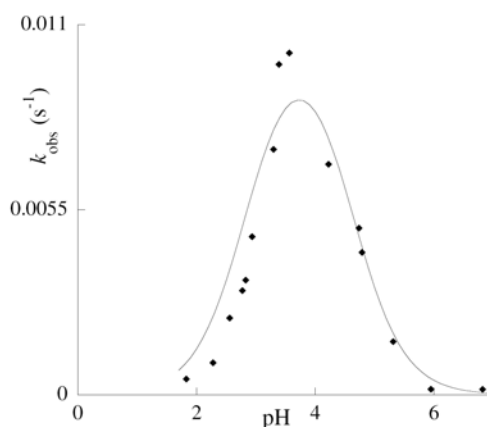
<sup>†††</sup> As soluções foram preparadas pela mistura de 600  $\mu\text{L}$  de solução mãe, 400  $\mu\text{L}$  de acetonitrilo, 1 mL de solução tampão ao pH desejado e 1 mL de NaOH 0,1M de modo a neutralizar o pH da solução mãe. Esta titulação foi efectuada ao abrigo da luz a fim de impedir fotoisomerizações.

A pH's básicos obtêm-se as chalconas ionizadas, com máximos de absorção de 505 nm para  $\text{Ct}^{2-}$  e  $\text{Ct}$  a 384 nm, sendo que, mais uma vez,  $\text{Ct}^{2-}$  se refere aos dois flavílios na forma aberta totalmente desprotonados e  $\text{Ct}$ , a forma aberta neutra, fazendo com que o composto tenha duas cargas positivas, como anteriormente referido.



**Figura 31** - Espectro das soluções do  $[1,1'\text{-di-}[(7\text{-hidroxiflavílio-4'-il)metil}]\text{-4,4'-bipiridínio}] = 7.11 \times 10^{-5}$  M entre pH 12 e 6. Fazendo o ajuste das absorções a 384 e 505 nm, determinou-se o  $\text{pK}_{\text{Ct}}$  e  $\text{pK}_{\text{Ct}^-}$  de 8.4 e 10.0 respectivamente

Tendo em conta o Esq. 19 e a equação 12, efectuaram-se uma série de saltos de pH de pH 1 para valores mais básicos, obtendo-se um ajuste aos pontos experimentais, a já conhecida curva em sino, com as seguintes constantes:  $K_h K_t k_i = 1,56 \times 10^{-5} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ,  $K_t k_i / k_{-h} = 2,5 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$  e  $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$ , Fig. 32.



**Figura 32**– Constante observada *versus* pH. O assentamento da curva em sino foi conseguido a Eq. 12 e com as seguintes constantes:  $K_h K_t k_i = 1,56 \times 10^{-5} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ,  $K_t k_i / k_{-h} = 2,5 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$  e  $k_{-i} = 1,0 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$ .

Ainda podiam ter sido efectuados estudos de flash de relâmpago a fim de perceber melhor o sistema, contudo não houve tempo para a sua realização.

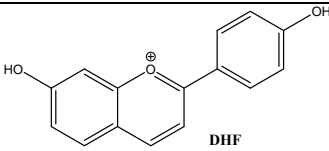
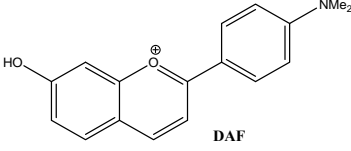
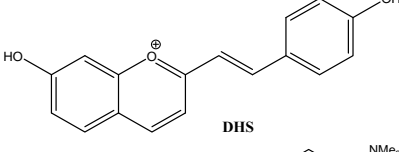
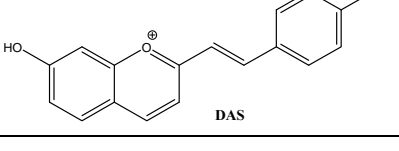
Trata-se de um estudo preliminar, sendo necessário completar estes estudos com estudos de oxidação-redução a fim de verificar o seu comportamento como dispositivo para memórias ópticas. A sua electroquímica deverá ser efectuada, como descrito na introdução, a um pH onde a chalcona seja a espécie termodinamicamente mais estável, ou seja, por exemplo uma solução a pH=3.

### III. Conclusões

Ao nível das sínteses efectuadas, apesar de ambiciosas, foram maioritariamente conseguidas e com bons rendimentos e grau de pureza. Apesar dos problemas encontrados na síntese dos flavílios ligados covalentemente ao ferroceno, acredita-se que a sua síntese é possível e viável. Não foi possível no entanto, no decorrer deste trabalho, encontrar um reagente que reduzisse selectivamente a imina, na qual se terá de ter diversos cuidados de modo a evitar a hidrólise total do produto aos respectivos materiais de partida.

A introdução de uma dupla ligação conjugada no sistema dos 2-fenil-1-benzopirílio levou a um deslocamento da absorção do catião flavílio  $AH^+$  dos sistemas 2-estiril-1-benzopirílio, permitindo o design de sistemas fotocromicos com maior diferença de cor. Apresenta-se de seguida uma tabela com os principais valores que caracterizam os dois sistemas, Tab. 14.

**Tabela 14** – Sais 2-fenil-1-benzopirílio *versus* Sais 2-estiril-1-benzopirílio<sup>\*\*\*</sup>

Composto	pK' <sub>a</sub>	pK <sub>AH<sup>+</sup></sub>	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	%A	pK <sub>Ct<sup>+</sup></sub>	pK <sub>Ct1</sub>	pK <sub>Ct2</sub>	λ <sub>máx</sub> AH <sup>+</sup> (nm)
 DHF	3,1	-	4,0	8,0	13	-	8,1	10,2	<b>458</b>
 DAF	4,3	-0,2	5,4	-	8,0	2,3	8,1	9,6	<b>540</b>
 DHS	3,4	-	4,1	8,1	20	-	7,9	9,4	<b>508</b>
 DAS	4,0	0,7	5,1	-	8,2	2,9	8,6	10,4	<b>639</b>

Relativamente aos estudos efectuados dos sais 2-estiril-1-benzopirílio, exibem um comportamento semelhante aos seus análogos 2-fenil-1-benzopirílio. A sua barreira térmica de

<sup>\*\*\*</sup> Raquel Gomes, Ana M. Diniz, Alexandre Jesus, A. Jorge Parola, Fernando Pina\*, "Synthesis and study of the reactions network of 2-styryl-1-benzopyrylium salts: an unexploited class of potential colorants" Dyes and Pigments, 2008, IN PRESS



isomerização *cis-trans* em água é baixa, razão para a sua falta de fotocromismo. A formação do estado tripleto apesar de contribuir igualmente para esse facto, também é verificada nos 2-fenil-1-benzopirílio, pelo que por si só, não servem como justificação para a ausência de fotocromismo. A introdução de micelas CTAB promove o seu fotocromismo.

Pelo estudo preliminar do perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio (**XVI**), pode concluir-se que o comportamento de ambos os flavílios em água é distinto, pelo que a síntese de diferentes flavílios ligados covalentemente ao viologénio deverá ser mais interessante e mesmo mais funcional no funcionamento de memórias ópticas.

Relativamente aos novos estímulos exteriores eléctricos introduzidos, tendo em conta os potenciais oxidação-redução anteriormente apresentados, o viologénio é sem dúvida a melhor alternativa. Uma vez que ainda não foi estudada a sua janela de oxidação-redução quando acoplado a chalconas, só é possível inferir que esta classe de compostos pode permitir um maior número de estados disponíveis.

## **IV. Parte Experimental**

### **IV.1. Aparelhagem**

#### **IV.1.1. Espectrofotômetro**

Os espectros de absorção foram obtidos num espectrofotômetro Varian-Cary 100 Bio ou num Shimadzu VC2501-PC. A temperatura no porta-células é usualmente cerca de 2°C superior à temperatura exterior que foi mantida a 20±2°C. Foram utilizadas células de quartzo.

#### **IV.1.2. Espectrofluorímetro**

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos num espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F111. O aparelho possui no seu software unidades de correcção para a intensidade da lâmpada (Xénon, 450 W) e para a resposta do fotomultiplicador. A geometria adoptada foi sempre de ângulo recto. A temperatura exterior foi mantida a 20±2°C. Foram utilizadas células de quartzo, com 1 cm de percurso óptico.

#### **IV.1.3. Lâmpadas de irradiação e filtros**

Foram utilizados dois tipos de lâmpada de irradiação: 1) lâmpada de mercúrio de média pressão de 50 ou de 100 W, controlada por uma unidade LPS-220 da Photon Thecnology International Inc. (Inglaterra), arrefecida a água, com uma intensidade de feixe luminoso de cerca de  $1,5 \times 10^{-6}$  Einstein/min a 366 nm; 2) lâmpada de mercúrio de média pressão de feixe luminoso de cerca de  $2,8 \times 10^{-7}$  Einstein/min a 436 nm.

Os filtros usados para isolar as riscas pretendidas do espectro de emissão do mercúrio foram os seguintes: 1) um filtro de interferência Oriel P/N 56430 no caso da risca a 366 nm, 2) um filtro de interferência Oriel P/N 56450 no caso da risca a 436 nm e 3) um filtro de interferência Oriel P/N 56410 no caso da risca a 313 nm.

#### **IV.1.4. Equipamento de fotólise por relâmpago**

As experiências de fotólise por relâmpago foram levadas a cabo utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 6 com um compartimento de amostra modificado. Essa modificação consiste na abertura de uma fenda de 5 mm de largura e 20 mm de altura no lado exterior do suporte da célula, de modo a ser possível excitar a amostra perpendicularmente

ao feixe de luz analisador do espectrofotómetro. Para além disso, foi utilizada para isolar o compartimento da amostra da luz exterior, bem como para evitar que a luz do relâmpago atinja os detectores do aparelho, uma tampa negra, contendo apenas uma abertura do mesmo tamanho da fenda anteriormente descrita e na direcção desta. Como fonte de luz foi utilizado um “flash” disponível comercialmente, Philips 38CT. A sua resolução é aproximadamente de 0,25 s.

Experiências de Fotólise Laser Pulsada na escala dos nano segundos foram efectuada num LKS.60 Nanosecond Laser Photolysis Spectrometer 350 nm.

#### IV.1.5. Potenciómetro

As leituras de pH foram efectuadas num potenciómetro Radiometer Copenhagen PHM240 Metrohm 713 com eléctrodos de vidro combinado.

#### IV.1.6. Cromatografia em camada fina

Nas reacções que foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (TLC), foram utilizadas placas de sílica 60 F<sub>254</sub> com suporte de alumínio Merck. Após a eluição, a revelação das placas é feita com luz ultravioleta (UV-254 e 366 nm) e, quando necessário, recorrendo a soluções específicas para cada composto e indicadas em cada caso.

Nas colunas de purificação dos produtos por cromatografia flash foi utilizada sílica gel Scharlau 60 0,04-0,06 mm.

#### IV.1.7. Balança

A balança utilizada foi uma Sartorius Research R200D de 5 casas decimais e com  $\pm 0,01$  mg de precisão.

#### IV.1.8. Espectroscopia de infravermelho (IV)

O espectrómetro de infravermelho utilizado foi um Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. A descrição dos dados obtidos é efectuada pela seguinte ordem: **estado físico da amostra**- KBr (pastilha de brometo de potássio) ou filme (sem agente dispersante, em células de cloreto de sódio); **frequência** do máximo de uma banda de absorção ( $\nu_{\max}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ); **tipo de banda**- F(forte), m( médio), f(fraco) ou l (larga); **atribuição a um grupo** de átomos na molécula (sempre que possível).

#### IV.1.9. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

O espectrómetro utilizado na ressonância magnética nuclear para a obtenção dos espectros de próton e carbono foi um Bruker AMX400 operando a 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ) e a 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ). Os dados obtidos são indicados pela seguinte ordem: **solvente**, **desvio químico**, **intensidade relativa**, **multiplicidade de spin**: s (singleto), d (duplete), t (triplete), q (quarteto), dd (duplo dublete) ou m (multiplete), **constante de acoplamento** (J em Hz) e **atribuição na molécula** (sempre que possível).

#### IV.1.10. Espectroscopia de Massa

Os espectros foram obtidos num Applied biosystems Voyager-DE™ PRO (MALDI-TOF MS) e num Micromass Masslynx 4.0 (Massa por impacto electrónico).

#### IV.1.11. Análise Elementar

A determinação das percentagens de C, H e N, foi feita num analisador Thermofinnigan Flash EA serie 1112.

### IV.2. Metodologia

#### IV.2.1. Grau de pureza dos solventes e compostos

Os reagentes e solventes utilizados foram fornecidos pela Aldrich, Fluka, Merck ou Vaz Pereira, não tendo sido sujeitos a purificação antes da sua utilização. Nos casos em que foi necessário secar os solventes, utilizaram-se métodos standards e foram destilados antes de utilizar.

A água normalmente utilizada para preparar as soluções era bi-destilada e desionizada numa aparelhagem Millipore Simplicity.

#### IV.2.2. Ácidos, bases e tampões

As soluções de trabalho foram acidificadas e basificadas utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), com concentrações variáveis entre  $10^{-2}$  M e 10M.

Os tampões utilizados foram: tampão acetato 0.1 M e tampão universal de Theorell e Stenhagen.<sup>[71]</sup>

### IV.2.3. Preparação das soluções

De um modo geral todos os compostos estudados foram pesados directamente num copo de precipitação.

Formam depois dissolvidos em HCl 0,1M em água bi-destilada desionizada e transferidos para um balão volumétrico previamente lavado e seco. A respectiva solução mãe, foi obtida aferindo o balão ao traço. Em alguns casos, de modo a obter o sal flavílio na forma catiónica, os compostos foram dissolvidos em HCl 1M ou 10M.

### IV.2.4. Concentrações

No caso das soluções de sais flavílio sintéticos estudadas por UV-Vis, as concentrações variaram consoante a absorvidade molar do composto no seu máximo de absorção, tendo sido tentado de um modo geral, obter absorvâncias na ordem de 0,6. Deste modo as concentrações variam entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$ M.

No caso das soluções de sais flavílio sintéticos estudadas por espectro fluorimetria, as concentrações variam consoante a intensidade de emissão do composto, tendo-se partido de um modo geral de soluções com absorvâncias no comprimento de onda de excitação na ordem de 0,2. Deste modo as concentrações variaram entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$ M.

No caso da espectrometria de ressonância magnética nuclear, as concentrações de sais de flavílio em D<sub>2</sub>O/ CD<sub>3</sub>OD variaram consoante a solubilidade do composto, tendo sido na maioria dos casos cerca de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$ M.

### IV.2.5. Titulações espectrofotométricas

As soluções foram acidificadas e basificadas utilizando HCl e NaOH, respectivamente. As soluções, quer de ácido quer de base, tinham concentrações variáveis entre  $10^{-2}$ M e 10M. Antes de cada titulação o potenciómetro foi sempre calibrado com duas soluções tampão da Metrohm (pH=4 e pH=7).

No caso de titulações em contínuo a solução a titular foi mantida numa célula de quartzo, à qual eram adicionados o ácido ou base. Os volumes adicionados foram anotados de modo a permitir uma posterior correcção para a diluição.

As titulações em descontinuo foram preparadas directamente na célula de quartzo, contendo 1 mL de solução mãe, 1 mL ácido ou base de modo a neutralizar a acidez da solução mãe e 1 mL de tampão ao pH final desejado.

#### IV.2.6. Saltos de pH

No caso de saltos de pH de 1 para um valor superior, o pH final das soluções foi garantido pela adição de 1 mL de uma solução aquosa contendo base (NaOH) suficiente para neutralizar a acidez da solução mãe (1 mL) e 1 mL de tampão universal ao pH final desejado. No final de cada salto, o pH foi medido num potenciômetro Radiometer Copenhagen PHM240 Metrohm 713. No caso de saltos reversos de pH 12 para valores inferiores, colocou-se 1 mL de solução mãe a pH 12, garantiu-se o pH final das soluções pela adição de 1 mL de uma solução aquosa contendo base (HCl) suficiente para neutralizar a basicidade da solução mãe e 1 mL de tampão ao pH final desejado.

A mistura da amostra e da solução contendo ácido ou base foi feita na própria célula, o mais rapidamente possível, e imediatamente colocada no espectro fotômetro para proceder ao início das leituras de absorvância em função do tempo.

#### IV.2.7. Fotólise por relâmpago

As experiências de fotólise por relâmpago incidiram geralmente em soluções equilibradas na forma de *trans*-chalcona. Foram efectuados dois tipos de procedimentos: irradiação de uma solução contendo *trans*-chalcona a um pH, onde esta exista juntamente com outras espécies no pseudo-equilíbrio, seguida ao comprimento de onda máximo da *trans*-chalcona e da nova espécie formada; irradiação de uma solução contendo *trans*-chalcona a um pH, suficientemente baixo para que esta não exista no pseudo-equilíbrio, sendo apenas seguida ao comprimento de onda da nova espécie formada, usualmente o catião flavílio.

#### IV.2.8. Actinómetros

Foi utilizado o actinómetro ferrioxalato de potássio.<sup>[72]</sup>

#### IV.2.9. Soluções com tensioactivos

Foram usados como tensioactivos, o brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) e o Pluronic® F127. Para cada um deles, as concentrações usadas foram superiores à sua concentração micelar crítica (cmc) de modo a garantir a formação de micelas. Assim, as concentrações utilizadas foram superiores a  $10^{-3}$ M e 30% (p/v), valores das concentrações micelares críticas em água pura do CTAB e de Pluronic® F127 respectivamente.

### IV.3. Síntese de sais 2-estiril-1-benzopirílio

#### IV.3.1. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-hidroxiestiril)-1-benzopirílio (DHS)

Composto previamente sintetizado pelo grupo de

Fotoquímica. **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3429 (m, O-H); 3047 (m, C-H<sub>Ar</sub>);

1636, 1618 (f, C=C<sub>Ar</sub>); 1597, 1548 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1515 (f,

C=C<sub>Ar</sub>); 1347 (f, C=H<sub>Alif</sub>); 1205 (f, C=H<sub>Ar</sub>); 1167, 1137 (m,

C-O-C) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (DCl/CD<sub>3</sub>OD, pD≈1,0; 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,92 (1H, d, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub>=

8,6 Hz); 8,50 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,7 Hz); 8,09 (1H, d, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub>= 8,8 Hz); 7,86 (2H, d, H<sub>2</sub>,

H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,2 Hz); 7,84 (1H, d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub>= 8,6 Hz); 7,48 (1H, s, H<sub>8</sub>); 7,45 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> ,

<sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 15,8 Hz); 7,36 (1H, d, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub>= 8,8 Hz); 6,95 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,4

Hz). <sup>1</sup>H-RMN (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD, pD≈5,6; 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,87 (1H, d, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub>= 15,9

Hz); 7,57 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,8 Hz); 7,51 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,4 Hz); 7,47 (1H,

d, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub>= 8,6 Hz); 7,03 (1H, d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub>= 15,4 Hz); 6,99 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 15,2 Hz);

6,81 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,6 Hz); 6,38 (1H, d, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub>= 8,2 Hz); 6,30 (1H, d, H<sub>8</sub>).

<sup>1</sup>H-RMN (NaOD/CD<sub>3</sub>OD, pD≈12,0; 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,52 (1H, d, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub>= 15,4 Hz);

7,48 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,4 Hz); 7,37 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,6 Hz); 7,27 (1H, d, H<sub>5</sub>,

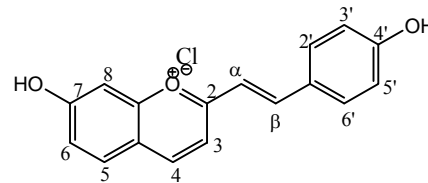
<sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub>= 8,8 Hz); 7,15 (1H, d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub>= 15,5 Hz); 6,59 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,4

Hz); 6,55 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 15,6 Hz); 5,98 (1H, s, H<sub>8</sub>); 5,96 (1H, d, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub>= 9,1 Hz). **MS-**

**EI**<sup>+</sup>: m/z (%): 57,069 (100); 69,069 (55); 83,082 (50); 160,052 (50); 264,080 (30); 265,084

[M]<sup>+</sup> (20); 266,092 (25). **AE** calculada para C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl(1/2)H<sub>2</sub>O: C 65,92; H 4,56; determinou-

se: C 65,71; H 4,88.



#### IV.3.2. Síntese de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio (DAS)

Preparado de acordo com o procedimento

adaptado de Robinson, normalmente usado na síntese de

sais 2-fenil-1-benzopirílio<sup>[46]</sup>. Dissolveu-se 2,4-

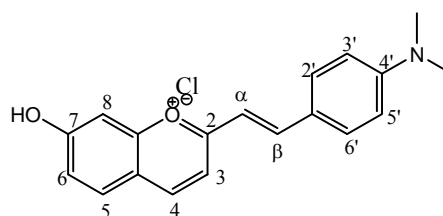
dihidroxibenzaldeído (5 mmol; 0,6906 g) e *p*-

dimetilaminoestirilmetilcetona (5 mmol; 0,945 g) em 10 mL de ácido acético. A solução foi

saturada com cloreto de hidrogénio seco durante 5h permanecendo em agitação, passando de

preto a verde escuro. Permaneceu em repouso durante a noite. O composto foi precipitado com

acetato de etilo, filtrado e lavado com éter, sendo posteriormente seco.

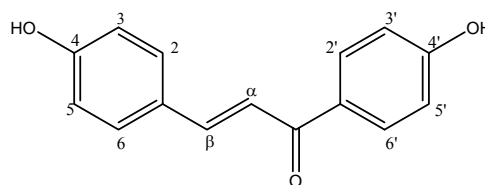


Obtiveram-se 0,89 g (2,27 mmol, **54,9%**) de cloreto de 7-hidroxi-2-(4-dimetilaminoestiril)-1-benzopirílio sob a forma de um pó verde-escuro que apresenta **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3400 (m, O-H); 3037 (m, C-H<sub>Ar</sub>); 1617, 1578 (f, C=C<sub>Ar</sub>); 1519 (F, C=C<sub>Ar</sub>); 1342 (f, C=H<sub>Alif</sub>); 1222 (f, N-C); 1170, 1133 (m, C-O-C) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (DCl/D<sub>2</sub>O, pD≈1,0, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,23 (1H, d, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub>= 8,3 Hz); 7,38 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,9 Hz); 7,26 (1H, d, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub>= 8,9 Hz); 7,07 (2H, d, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,4 Hz); 7,04 (1H, d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub>= 8,7 Hz); 6,86 (2H, d, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,3 Hz); 6,61 (1H, s, H<sub>8</sub>); 6,58 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 16,2 Hz); 6,53 (1H, d, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub>= 9,2 Hz); 2,60 (6H, s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-RMN (NaOD/CD<sub>3</sub>OD, pD≈12,0; 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,46 (1H, d, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub>= 15,0 Hz); 7,53 (2H, d, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,6 Hz); 7,49 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,8 Hz); 7,33 (1H, d, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub>= 8,9 Hz); 7,16 (1H, d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub>= 15,6 Hz); 6,76 (2H, d, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,6 Hz); 6,53 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 15,2 Hz); 5,97 (1H, d, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub>= 8,8 Hz); 2,94 (6H, s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **MS-MALDI/TOF**<sup>+</sup>: calculada para C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N: 292,13 (100%); determinou-se: 292,6 [M]<sup>+</sup> (100%); 293,6 [M-H]<sup>+</sup> (65%); 291,6 [M+H]<sup>+</sup> (20%). **AE** calculada para C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(3/2)H<sub>2</sub>O: C 58,32; H 5,67; N 3,58, determinou-se: C 57,98; H 5,53; N 3,65.

## IV.4. Síntese de chalconas

### IV.4.1. Síntese de (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona

Dissolveu-se 4-hidroxibenzaldeído (2 mmol; 0,244g) e 4'-hidroxiacetofenona (2,42 mmol; 0,33 g) em 5 mL de éter etílico. Adicionou-se 2 mL de etanol e 2 mL de ácido sulfúrico, mudando a mistura reaccional de



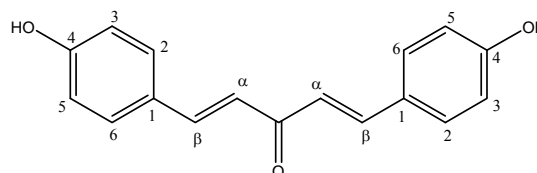
castanho para laranja. A mistura reaccional permaneceu em agitação durante 3h, após as quais se adicionou água, fazendo precipitar um composto do meio reaccional. O sólido precipitado foi filtrado e lavado com água, sendo posteriormente seco. Foi efectuada uma TLC para verificar o grau de pureza do composto. A purificação do produto foi efectuada por coluna cromatográfica flash em Éter etílico/Hexano (1:1), isolando-se a (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil)prope-2-en-1-ona, 0,231 g (0,959 mmol; **46,9 %**) sob a forma de um pó amarelo apresentando: **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3303 (m, O-H); 3058 (m, C-H<sub>Ar</sub>); 1643 (F, C=O); 1602 (F, C=C<sub>trans</sub>); 1582, 1551, 1508 (F, C=C<sub>Ar</sub>); 1344 (m, O-H<sub>2</sub>); 1215, 1162 (F, C=C<sub>Ar 1,4-disubst</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,99 (2H, d, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub>= 8,6 Hz); 7,70 (1H, d, H <sub>$\beta$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\beta$ -H $\alpha$</sub> = 15,5 Hz); 7,60 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6,-H3,H5</sub>= 8,1 Hz); 7,54 (1H, d, H <sub>$\alpha$</sub> , <sup>3</sup>J<sub>H $\alpha$ -H $\beta$</sub> = 15,2 Hz); 6,88 (2H, d, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub>= 8,5 Hz); 6,83 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3,H5-H2,H6</sub>= 8,3 Hz). <sup>13</sup>CRMN (CD<sub>3</sub>OD, 100,62 MHz)  $\delta$



(ppm): 191,02 (C=O); 163,64 (C<sub>4'</sub>); 161,35 (C<sub>4</sub>); 145,71 (C<sub>β</sub>); 132,17 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>); 131,62 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>); 131,13 (C<sub>1'</sub>); 127,83 (C<sub>1</sub>); 119,51 (C<sub>α</sub>); 116,83 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>); 116,32 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>). **AE** calculada para C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C 74,99; H 5,03; determinou-se: C 74,67; H 5,30. **MALDI-TOF/MS** calculada para C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>: 240,08 (100%); determinou-se: 241,1 (100%) [M+H]<sup>+</sup>; 242,1 (21,5%)[M+2H]<sup>+</sup>.

#### IV.4.2. Síntese de (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona

Dissolveu-se 4-hidroxibenzaldeído (0,32 mmol; 0,039 g) e *p*-hidroxibenzalcetona (0,32 mmol; 0,052 g) em 2 mL de etanol. Adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico, mudando a mistura



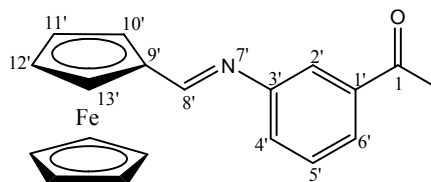
reaccional de alaranjado para vermelho escuro. A mistura reaccional permaneceu em agitação durante 5h, após as quais se adicionou água, fazendo precipitar um composto do meio reaccional. O sólido precipitado foi filtrado e lavado com água, sendo posteriormente seco. Foi efectuada uma TLC para verificar o grau de pureza do produto.

Obtiveram-se 0,072 g (0,269 mmol; **84,2 %**) de (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-diene-3-ona sob a forma de um pó verde apresentando: **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3323 (m, O-H); 1633 (m, C=O); 1596 (F, C=C<sub>trans</sub>); 1512 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1354, 1278 (m, O-H<sub>2</sub>); 1169, 1121 (F, C=C<sub>Ar</sub> 1,4-disubst) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>HRMN** (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,69 (2H, d, H<sub>β</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Hβ-Hα</sub> = 15,7 Hz); 7,55 (4H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6-H3,H5</sub> = 6,0 Hz); 7,04 (2H, d, H<sub>α</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Hα-Hβ</sub> = 15,4 Hz); 6,81 (4H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3,H5H2,H6</sub> = 6,3 Hz). **AE** calculada para C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 76,68; H 5,30; determinou-se: C 76,75; H 5,41. **MALDI-TOF/MS** calculada para C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>: 266,09 (100%); determinou-se: 267,1 (100%) [M+H]<sup>+</sup>; 268,1 (28,4%)[M+2H]<sup>+</sup>.

### IV.5. Síntese de sais flavílio com propriedades electroquímicas

#### IV.5.1. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona

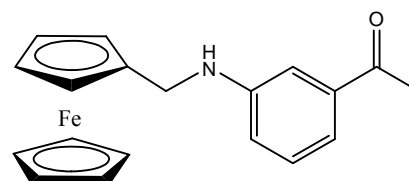
Foi adaptado de acordo com o procedimento descrito por Wang *et al.* Num balão de uma tubuladura, equipado com um agitador magnético e sieves moleculares, dissolveu-se ferrocenaldeído (2,336 mmol; 0,5 g) e 3-aminoacetofenona (2,336 mmol; 0,316 g) no mínimo possível de éter P.A.. Colocou-se em agitação sob atmosfera de argon. A reacção foi seguida por TLC a fim de se verificar o consumo total do material de partida. A mistura reaccional permaneceu em agitação durante 3 dias. Filtrou-se a mistura reaccional e evaporou-se à secura.



Obtiveram-se 0,53 g (1,60 mmol, **68,6%**) de (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona sob a forma de um pó avermelhado que apresenta  $^1\text{HRMN}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,52 (1H, s, HC=N); 7,86 (1H, d,  $\text{H}_6$ ,  $^3J_{\text{H}_6-\text{H}_5} = 7,7$  Hz); 7,75 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ); 7,53 (1H, t,  $\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{H}_5-\text{H}_4}$ ,  $\text{H}_5-\text{H}_6 = 7,8$  Hz); 7,44 (1H, d,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 7,9$  Hz); 4,86 (2H, s,  $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_{12}$ ); 4,60 (2 H, s,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ); 4,29 (5H, s,  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{15}$ ,  $\text{H}_{16}$ ,  $\text{H}_{17}$ ); 2,64 (3H, s,  $\text{COCH}_3$ ).  $^{13}\text{CRMN}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100,62 MHz)  $\delta$  (ppm): 166,13 (HC=N); 130,83 ( $\text{C}_4$ ); 126,7 ( $\text{C}_6$ ); 121,32 ( $\text{C}_2$ ); 73,21 ( $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{12}$ ); 70,56; 69,83; 68,89 ( $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{17}$ ); 26,86 ( $\text{CH}_3$ ).

#### IV.5.2. Síntese de (3'-Ferrocenil-metanenamina)-acetofenona

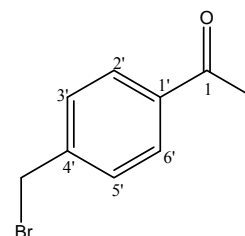
Preparado de acordo com o procedimento adaptado de Wang *et al.* Num balão de uma tubuladura equipado com uma suba e um agitador magnético, dissolveu-se (3'-Ferrocenil-metanimina)-acetofenona (1,6 mmol; 0,531 g) em 20 mL de acetonitrilo, e colocou-se o sistema em atmosfera de árgon. Adicionou-se com uma seringa, cianoborohidreto de sódio (4 mmol, 0,25g) previamente dissolvido em 15 mL de acetonitrilo. A reacção foi seguida por TLC (ActOET/Hexano (1:1)). Quando se verificou o consumo total do material de partida (1h), adicionou-se 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  para destruir o cianoborohidreto de sódio em excesso. Extraíu-se com  $3 \times 30$  mL de diclorometano, secou-se com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e evaporou-se à secura.



Foi efectuada nova TLC para verificar o grau de pureza do produto, na qual se constatou a sua degradação nos respectivos materiais de partida, ferrocenaldeído e 3-aminoacetofenona. Não foi possível isolar o composto pretendido.

#### IV.5.3. Síntese de 4'-bromometilacetofenona

Foi adaptado de acordo com o procedimento descrito por Leventis *et al.* Dissolveu-se 4'-metilacetofenona (14,9 mmol; 1,99 mL) em 40 mL de  $\text{CCl}_4$  (tetracloreto de carbono), adicionou-se NBS (N-bromo-succinimida, (16,37 mmol; 2,91 g) e AIBN (2,96 mmol; 0,486 g). Colocou-se a mistura reaccional em refluxo durante 4 dias. A reacção foi seguida por TLC (Hexano/Éter etílico (8:2)). Após verificação do consumo total da 4'-metilacetofenona, filtrou-se a succinimida formada e evaporou-se à secura. A purificação do produto foi efectuada por coluna cromatográfica flash em Hexano/Éter etílico (8:2), isolando-se a 4'-bromometilacetofenona, 2,632 g (12,35 mmol; **82,9 %**) sob a forma de um óleo amarelo

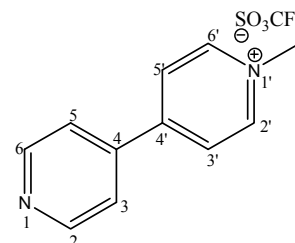


apresentando: **IV** (NaCl),  $\tilde{\nu}$ : 3344 (f, C=O overtones); 3003 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1682 (F, C=O); 1606, 1573 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1411 (m, C-H<sub>Alif</sub>); 1358 (m, CH<sub>3</sub>-CO); 1266 (F, cetona alquílica) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>HRMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,93 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 8,1 Hz); 7,48 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 7,9 Hz); 4,50 (2H, s, CH<sub>2</sub>); 2,60 (3H, s, COCH<sub>3</sub>). **MS-MALDI/TOF+**: calculada para C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sup>+</sup>: 211,98 (100%); determinou-se: 211,1 [M-H]<sup>+</sup> (33,5%); 212,1 [M]<sup>+</sup> (5%).

Da coluna efectuada isolou-se igualmente 4'-metilacetofenona (1,71 mmol; 0,229 g; **11,5 %**) sob a forma de um óleo amarelado apresentando: <sup>1</sup>HRMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,86 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 7,8 Hz); 7,26 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 7,6 Hz); 2,58 (3H, s, COCH<sub>3</sub>); 2,42 (3H, s, CH<sub>3</sub>).

#### IV.5.4. Síntese de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio

Dissolveu-se 4,4'-bipiridil (0,4898g, 3,14 mmol) em 15 mL de éter seco e adicionou-se trifluormetanosulfato de metilo (0,42 mL, 3,71 mmol). A mistura reaccional permaneceu em agitação durante 2h, sendo filtrada e lavada com éter. Após recristalização de etanol isolou-se o triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio e o triflato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio.

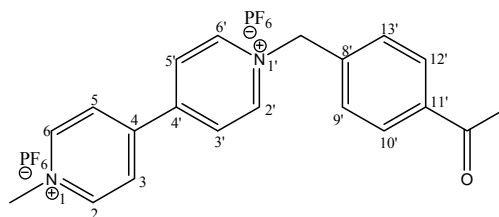


Obtiveram-se 0,262 g (0,82 mmol, **26 %**) de triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio sob a forma de um pó verde-claro apresentando: **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3551, 3358 (f, N=C<sub>Ar</sub>); 3044 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1651 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1607, 1528 (f, N=C<sub>Ar</sub>); 1417 (f, C-H<sub>Alif</sub>); 1278, 1255 (F, C-N<sub>Ar</sub>); 1227, 1157 (F, C=C<sub>Ar</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>HRMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 7,76 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6-H3,H5</sub> = 6,5 Hz); 7,64 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6'-H3',H5'</sub> = 5,9 Hz); 7,24 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3,H3-H2,H6</sub> = 6,4 Hz); 6,79 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5'-H2',H6'</sub> = 6,1 Hz); 3,30 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>). **MS-MALDI/TOF+**: calculada para C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 171,09 (100%); determinou-se: 171,5 [M]<sup>+</sup> (100%); 172,5 [M+H]<sup>+</sup> (43%).

Como produto lateral obtiveram-se 0,642 g (1,33 mmol, **42,2 %**) de 1,1'-metil-4,4'-bipiridínio apresentando: <sup>1</sup>HRMN (CD<sub>3</sub>OD, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 8,96 (4H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6,H2',H6'-H3,H5,H3',H5'</sub> = 6,2 Hz); 8,24 (4H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3,H5,H3',H5'-H2,H6,H2',H6'</sub> = 5,9 Hz); 4,41 (6H, s, N-CH<sub>3</sub>).

#### IV.5.5. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio

Preparado de acordo com o procedimento adaptado de *Porter et al.* Dissolveu-se triflato de 1-metil-4,4'-bipiridil-1-ínio (0,5 mmol; 0,16 g) em 5 mL de DMF (dimetilformamida) num balão de 2 tubuladuras de 25 mL equipado com condensador e



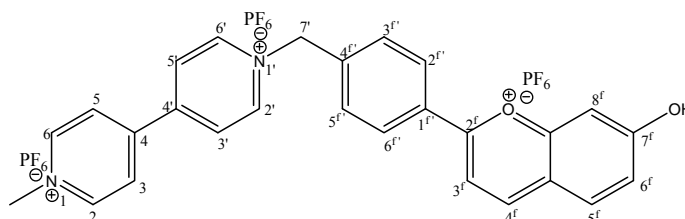
agitador magnético. A solução foi colocada em atmosfera inerte. Adicionou-se com uma seringa, 4-bromometil-acetofenona (0,5 mmol; 0,106 g) previamente dissolvido em 2 mL de DMF. A mistura reaccional foi mantida em atmosfera inerte, permanecendo em refluxo durante 21h, a 125°C.

A reacção foi seguida por TLC (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (8:2)). Após verificação do consumo total dos materiais de partida o DMF foi destilado a pressão reduzida. A mistura reaccional foi dissolvida em CH<sub>3</sub>OH. Pela adição de Éter etílico verificou-se a precipitação de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado e lavado com éter etílico. Recristalizou-se o mesmo por mudança do contra-íão, dissolvendo em metanol e adicionando umas gotas de ácido hexafluorofosfato. O sólido precipitado foi filtrado e lavado com éter, sendo posteriormente seco.

Obtiveram-se 0,175 g (0,94 mmol, **58,9%**) de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio sob a forma de um pó amarelo claro que apresenta **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3426 (f, N=C<sub>Ar</sub>); 3140, 3076 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1684 (F, C=O); 1643 (F, C=C<sub>trans</sub>); 1606, 1568, 1508 (f, N=C<sub>Ar</sub>); 1440 (f, C-H<sub>Alif</sub>); 1365 (m, CH<sub>3</sub>-CO-) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>HRMN (D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD, pD≈1,0, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 9,31 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub></sub> = 5,7 Hz); 9,15 (2H, d, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2'</sub>,H<sub>6'</sub>-H<sub>3'</sub>,H<sub>5'</sub></sub> = 5,6 Hz); 8,64 (4H, d, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3'</sub>,H<sub>5'</sub>,H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>-H<sub>2'</sub>,H<sub>6'</sub>,H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub></sub> = 5,6 Hz); 8,09 (2H, d, H<sub>9'</sub>, H<sub>13'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>9'</sub>,H<sub>13'</sub>-H<sub>10'</sub>,H<sub>12'</sub></sub> = 8,0 Hz); 7,65 (2H, d, H<sub>10'</sub>, H<sub>12'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>10'</sub>,H<sub>12'</sub>-H<sub>9'</sub>,H<sub>13'</sub></sub> = 8,0 Hz); 6,03 (2H, s, N-CH<sub>2</sub>); 4,50 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>); 2,61 (3H, s, COCH<sub>3</sub>). **MS-MALDI/TOF+**: calculada para C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 304,16 (100%); determinou-se: 171,6 [M-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> (100%); 303,7 [M-H]<sup>+</sup> (39%); 304,7 [M]<sup>+</sup> (18,8%). **AE** calculada para C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C 39,23; H 3,62; N 4,57 determinou-se: C 39,39; H 3,17; N 4,66.

#### IV.5.6. Síntese de hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxi-7'-il)metil]-4,4'-bipiridínio

Dissolveu-se hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (0,17 mmol; 0,101 g) e 2,4-dihidroxibenzaldeído (0,17 mmol; 0,023 g) em



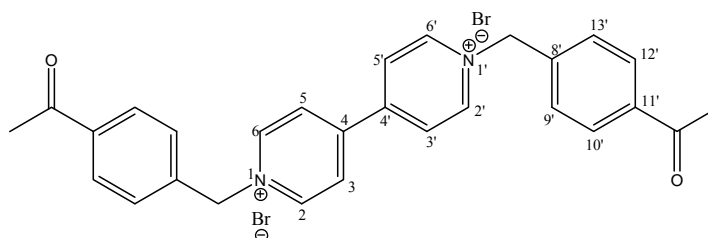
3,5 mL de ácido acético glacial. Adicionou-se 1,1 mL de ácido sulfúrico, passando a mistura reaccional de amarela para laranja. Deixou-se em agitação durante a noite.

Adicionou-se H<sub>2</sub>O e ácido perclórico e, após algumas horas no frigorífico, verificou-se a precipitação de um sólido avermelhado. O sólido foi filtrado e lavado com ActOEt, sendo posteriormente seco.

Obteve-se hexafluorofosfato de 1-metil-1'-[(7-hidroxi-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio com rendimento quantitativo, sob a forma de um pó castanho-terra apresentando: <sup>1</sup>HMRN (DCI/CD<sub>3</sub>OD, pD≈1,0, 400,13 MHz) δ (ppm): 9,46 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub></sub> = 5,6 Hz); 9,39 (1H, d, H<sub>4</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>4</sub><sup>f</sup>-H<sub>3</sub><sup>f</sup></sub> = 7,8 Hz); 9,19 (2H, d, H<sub>2</sub>', H<sub>6</sub>', <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>',H<sub>6</sub>'-H<sub>3</sub>',H<sub>5</sub>'</sub> = 5,5 Hz); 8,75 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub></sub> = 5,6 Hz); 8,67 (2H, d, H<sub>3</sub>', H<sub>5</sub>', <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>',H<sub>5</sub>'-H<sub>2</sub>',H<sub>6</sub>'</sub> = 5,8 Hz); 8,59 (3H, d, H<sub>3</sub><sup>f</sup>, H<sub>5</sub><sup>f</sup>, H<sub>3</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub><sup>f</sup>,H<sub>5</sub><sup>f</sup>-H<sub>2</sub><sup>f</sup>,H<sub>6</sub><sup>f</sup></sub> = 6,9 Hz); 8,33 (1H, d, H<sub>5</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub><sup>f</sup>-H<sub>6</sub><sup>f</sup></sub> = 8,9 Hz); 7,97 (2H, d, H<sub>2</sub>', H<sub>6</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>',H<sub>6</sub><sup>f</sup>-H<sub>3</sub>',H<sub>5</sub>'</sub> = 7,9 Hz); 7,69 (1H, s, H<sub>8</sub><sup>f</sup>); 7,56 (1H, d, H<sub>6</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub><sup>f</sup>-H<sub>5</sub><sup>f</sup></sub> = 7,6 Hz); 6,25 (2H, s, N-CH<sub>2</sub>); 4,56 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>). MS-MALDI/TOF+: calculada para C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 407,18 (100%); determinou-se: 406,6 [M-H]<sup>+</sup> (13%); 405,6 [M-2H]<sup>+</sup> (29,4%); 236,5 [M-C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (16,3%); 235,5 [M-C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (20,6%); 186,6 [M-C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (3,1%); 172,5 [M-C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (61,9%); 171,6 [M-C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100%).

#### IV.5.7. Síntese de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio

Dissolveu-se 4,4'-bipiridil (2 mmol; 0,312 g) em 20 mL de DMF num balão de 2 tubuladuras de 50 mL equipado com condensador e agitador magnético. A solução foi

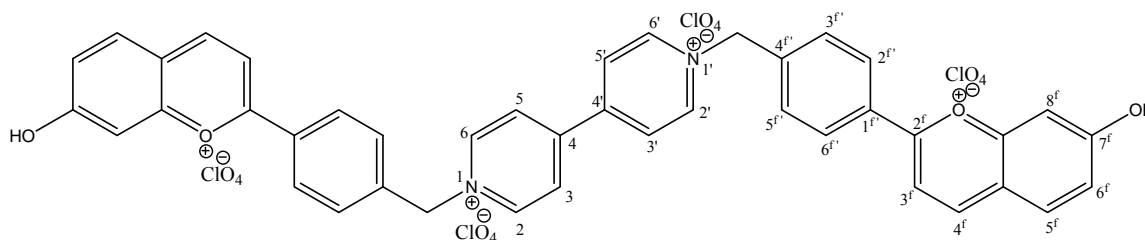


colocada em atmosfera inerte. Adicionou-se com uma seringa, 4'-bromometilacetofenona (6 mmol; 1,278 g) previamente dissolvido em 6 mL de DMF. A mistura reaccional foi mantida em atmosfera inerte, permanecendo em refluxo durante 10h, a 125°C. A reacção foi seguida por TLC (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (8:2)). Após verificação do consumo total dos materiais de partida o DMF foi destilado a pressão reduzida. A mistura reaccional foi dissolvida em CH<sub>3</sub>OH. Pela adição de Éter etílico verificou-se a precipitação de um sólido alaranjado. O sólido foi filtrado e lavado com éter, sendo posteriormente seco.

Obtiveram-se 1,114 g (1,91 mmol, **95,7%**) de brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio sob a forma de um pó laranja que apresenta: **IV** (KBr),  $\tilde{\nu}$ : 3521, 3403 (m, N=C<sub>Ar</sub>); 3112, 3006 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1673 (F, C=O); 1655, 1633 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1446, 1417 (f, C-H); 1358 (m, C-N<sub>3</sub>); 1275 (F, N<sub>Ar</sub>-C); 1225, 1162 (m, C=C<sub>Ar</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>HMRN (CD<sub>3</sub>OD; 400,13

MHz)  $\delta$  (ppm): 9,36 (4H, d,  $H_2$ ,  $H_6$ ,  $H_2$ ,  $H_6$ ,  $^3J_{H_2',H_6',H_2,H_6-H_3',H_5',H_3,H_5} = 6,6$  Hz); 8,70 (4H, d,  $H_3$ ,  $H_5$ ,  $H_3$ ,  $H_5$ ,  $^3J_{H_3',H_5',H_2,H_5-H_2',H_6',H_2,H_6} = 6,5$  Hz); 8,09 (4H, d,  $H_9$ ,  $H_{13}$ ,  $H_9$ ,  $H_{13}$ ,  $^3J_{H_9',H_{13}',H_9,H_{13}-H_{10}',H_{12}',H_{10},H_{12}} = 8,2$  Hz); 7,67 (4H, d,  $H_{10}$ ,  $H_{12}$ ,  $H_{10}$ ,  $H_{12}$ ,  $^3J_{H_{10}',H_{12}',H_{10},H_{12}-H_9',H_{13}',H_9,H_{13}} = 6,6$  Hz); 6,05 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>); 2,60 (6H, s, COCH<sub>3</sub>). **MS-MALDI/TOF+**: calculada para C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 422,20 (100%); determinou-se: 289,5 [M-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup> (100%); 421,6 [M-H]<sup>+</sup> (73%); 423,5 [M+H]<sup>+</sup> (13%). **AE** calculada para C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C 56,02; H 4,70; N 4,67 determinou-se: C 56,60; H 4,64; N 4,82.

#### IV.5.8. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio



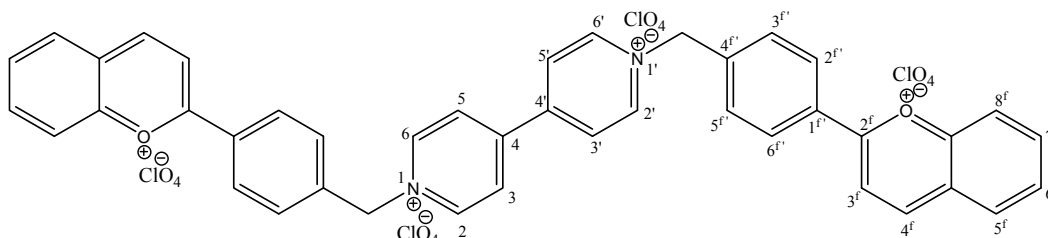
Dissolveu-se brometo de 1,1'-di-[(acetofenona-4-il)metil]-4,4'-bipiridínio (0,2 mmol; 0,116 g) e 2,4-dihidroxibenzaldeído (0,2 mmol; 0,027 g) em 4 mL de ácido acético glacial. Adicionou-se 1,2 mL de ácido sulfúrico, passando a mistura reaccional de amarela para avermelhada. Deixou-se em agitação durante a noite.

Pela adição de H<sub>2</sub>O e ácido perclórico verificou-se a precipitação de um sólido avermelhado. Adicionou-se clorofórmio e fez-se uma TLC da fase orgânica para garantir total consumo do material de partida. O sólido foi filtrado e lavado com éter, sendo posteriormente seco.

Recristalizou-se o produto de metanol, obtendo-se 0,123 g (0,12 mmol; **59,8 %**) de perclorato de 1,1'-di-[(7-hidroxi-flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio sob a forma de um pó vermelho-tijolo apresentando: **IV** (KBr),  $\bar{\nu}$ : 3410 (f, O-H); 3037 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1633 (m, C=C); 1558, 1535 (f, N=C<sub>Ar</sub>); 1442 (f, C-H<sub>Alif</sub>); 1341 (f, C=N<sub>Ar</sub>); 1143, 1106, 1087 (f, C-O-C) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>HMRN** (DCI /CD<sub>3</sub>OD, pD $\approx$ 1,0, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 9,47 (4H, d,  $H_2$ ,  $H_6$ ,  $H_2$ ,  $H_6$ ,  $^3J_{H_2',H_6',H_2,H_6-H_3',H_5',H_3,H_5} = 6,6$  Hz); 9,39 (2H, d,  $H_4^f$ ,  $^3J_{H_4f-H_3f} = 8,3$  Hz); 8,78 (4H, d,  $H_3$ ,  $H_5$ ,  $H_3$ ,  $H_5$ ,  $^3J_{H_3',H_5',H_3,H_5-H_2',H_6',H_2,H_6} = 6,6$  Hz); 8,59 (4H, d,  $H_3^f$ ,  $H_5^f$ ,  $^3J_{H_3^f,H_5^f-H_2^f,H_6^f} = 8,6$  Hz); 8,58 (2H, d,  $H_3^f$ ,  $^3J_{H_3f-H_4f} = 8,6$  Hz); 8,33 (2H, d,  $H_5^f$ ,  $^3J_{H_5f-H_6f} = 9,0$  Hz); 7,96 (4H, d,  $H_2^f$ ,  $H_6^f$ ,  $^3J_{H_2^f,H_6^f-H_3^f,H_5^f} = 8,2$  Hz); 7,67 (2H, s,  $H_8^f$ ); 7,55 (2H, d,  $H_6^f$ ,  $^3J_{H_6f-H_5f} = 9,0$  Hz,  $^4J_{H_6f-H_8f} = 2,2$  Hz); 6,23 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>). **MS-MALDI/TOF+**: calculada para C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 628,24 (100%); determinou-se: 627,7 [M-H]<sup>+</sup> (32,8%); 391,7 [M-C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>]<sup>+</sup> (25%); 235,6 [M-C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>3+</sup>]<sup>+</sup> (100%). **ESI-MS** m/z (%): 787,6 [M + ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> - 2H]<sup>+</sup>, 688,1 [M + 2OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> - 2H]<sup>2+</sup>, 422,4 [M - 7OH-4'Me-flav + OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> - H]<sup>2+</sup>, 390,8 [M - 7OH-4'Me-flav - 2H]<sup>3+</sup>, 266,9 [7OH-4'Me-flav + OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> - H]<sup>2+</sup>, 235,9

[7OH-4'Me-flav]<sup>+</sup>. AE calculada para C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>(3)H<sub>2</sub>O: C 46,68; H 3,54; N 2,59 determinou-se: C 46,48; H 3,13; N 2,70.

#### IV.5.9. Síntese de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio



Dissolveu-se 1-1'-metilacetofenona-4,4'-bipiridil-1-dium bromato (0,5 mmol; 0,291 g) e salicilaldeído (1 mmol; 0,122 g) em 10 mL de ácido acético glacial. Adicionou-se 2 mL de ácido sulfúrico, passando a mistura reaccional de amarela para avermelhada. Deixou-se em agitação durante a noite.

Adicionou-se H<sub>2</sub>O e ácido perclórico e, após uma hora no frigorífico, verificou-se a precipitação de um sólido avermelhado. O sólido foi filtrado e lavado com éter, sendo posteriormente seco.

Obteve-se 0,346 g (0,35 mmol; **69,6** %) de perclorato de 1,1'-di-[(flavílio-4'-il)metil]-4,4'-bipiridínio sob a forma de um pó castanho claro apresentando: **IV** (KBr),  $\bar{\nu}$ : 3420 (m, N=C<sub>Ar</sub>); 3125, 3051 (f, C-H<sub>Ar</sub>); 1636, 1589 (m, C=C<sub>Ar</sub>); 1530 (m, N=C<sub>Ar</sub>); 1455 (f, C-H<sub>Alif</sub>); 1341 (f, C=N<sub>Ar</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>HMRN (DCl/D<sub>2</sub>O, pD≈1,0, 400,13 MHz)  $\delta$  (ppm): 9,21 (2H, d, H<sub>4</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H4f-H3f</sub> = 8,7 Hz); 8,88 (4H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H2,H6,H2',H6'-H3,H5,H3',H5'</sub> = 6,3 Hz); 8,45 (2H, d, H<sub>3</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H3f-H4f</sub> = 8,6 Hz); 8,27 (8H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>3''</sub>, H<sub>5''</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3',H5',H3,H5-H2',H6',H2,H6</sub> = 7,6 Hz); 8,01 (6H, s, H<sub>5</sub><sup>f</sup>, H<sub>6</sub><sup>f</sup>, 2H<sub>7</sub><sup>f</sup>); 7,67 (2H, s, H<sub>8</sub><sup>f</sup>); 7,48 (4H, d, H<sub>2</sub><sup>f</sup>, H<sub>6</sub><sup>f</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H2',H6f'-H3',H5',H5''</sub> = 7,6 Hz); 5,79 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>). **MS-MALDI/TOF**<sup>+</sup>: calculada para C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 596,25 (100%); determinou-se: 595,6 [M-H]<sup>+</sup> (40%); 390,6 [M- C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sup>3+</sup>]<sup>+</sup> (11%); 376,6 [M-C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>]<sup>+</sup> (19%); 375,6 [M-C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup>]<sup>+</sup> (58,9%); 221,5 [M- C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sup>3+</sup>]<sup>+</sup> (95,7%); 220,5 [M- C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sup>3+</sup>]<sup>+</sup> (100%); 207,5 [M-C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sup>3+</sup>]<sup>+</sup> (34,3%). **ESI-MS** m/z (%): 801,7 [M + PF<sub>6</sub><sup>-</sup> + 2OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> -H]<sup>+</sup>, 656,9 [M + 2OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> -H]<sup>2+</sup>, 406,6 [M -4'Me-flav + OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> -H]<sup>2+</sup>, 376,6 [M -4'Me-flav]<sup>3+</sup>, 266,9 [4'Me-flav + OCH<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>, 219,9 [4'Me-flav]<sup>+</sup>. AE calculada para C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub>(5)H<sub>2</sub>O: C 45,75; H 4,02; N 2,54 determinou-se: C 45,44; H 3,21; N 2,58.

## V. Bibliografia

- [1] F. Pina, M. Maestri, V. Balzani, in *Handbook of Photochemistry and Photobiology, Vol. 3, chapter 9* (Ed.: A. S. Publishers), **2003**, pp. 411.
- [2] V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 459.
- [3] V. Balzani, A. Credi, M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348.
- [4] R. P. Feynman, *Engineerind and Science* **1960**, 23, 22.
- [5] J. M. Lehn, *Química Supramolecular - conceitos e prespectivas*, IST Press, **2007**.
- [6] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2000**.
- [7] Y. Hirsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2304.
- [8] R. Brouillard, in *Anthocyanins as Food Colors - A Series of Monographs Vol. chapter 1*, P. Markakis ed., Academic Press, New York, **1982**.
- [9] C. Timberlake, F., P. Bridle, *Food Chemistry* **1997**, 58, 103.
- [10] A. L. Roque, Dissertação thesis, FCT-UNL (Lisboa), **2001**.
- [11] L. Jurd, *Vol. U. S. Patent 3 301 683*, **1967**
- [12] D. Candau, F. S., *Vol. U.S. Patent 6 471 949*, L'Oreal S.A., **2002**.
- [13] D. Candau, S. Forestier, I. Elguidj, *Vol. U.S. Patent 6 511 656*, L'Oreal S.A., **2003**.
- [14] R. Brouillard, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1359.
- [15] R. A. McClelland, S. Gedge, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5838.
- [16] R. A. McClelland, G. McGall, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3730.
- [17] A. Roque, C. Lodeiro, F. Pina, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 16, 2669.
- [18] A. Roque, C. Lodeiro, F. Pina, M. Maestri, S. Dumas, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 987.
- [19] F. Pina, J. C. Lima., A. J. Parola, C. A. M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1525.
- [20] M. C. Moncada, D. Fernández, J. C. Lima, A. J. Parola, C. Lodeiro, F. Folgosa, M. J. Melo, F. Pina, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 4, 2802.
- [21] L. Giestas, F. Folgosa, J. C. Lima, A. J. Parola, F. Pina, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 43, 4187.



- [22] F. Pina, J. C. Lima, A. J. Parola, A. Roque, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 381.
- [23] D. Amic, N. Trinajstić, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 891.
- [24] D. Amic, N. Trinajstić, D. Davidovićamić, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, *11*, 1933.
- [25] J. G. Sweeny, G. A. Iacobucci, *J. Agric. Food Chem.* **1983**, *31*, 531.
- [26] S. R. Collinson, T. J. H. R., *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 147.
- [27] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1897.
- [28] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [29] R. Krieg, R. Wyrwa, U. Möllmann, H. Görls, B. Schönecker, *Steroids* **1998**, *63*, 531.
- [30] S. Roy, P. Debroy, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 203.
- [31] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *185-186*, 3.
- [32] N. D. Reinhoudt, J. Huskens, B. J. Ravoo, C. A. Nijhuis, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 1761.
- [33] P. Jutzi, A. Salmon, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637-639*, 595.
- [34] B. Delavaux-Nicot, J. Maynadie, D. Lavabre, S. Fery-Forgues, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3351.
- [35] M. L. Go, X. Wu, E. R. T. Tiekink, I. Kostetski, N. Kocherginsky, A. L. C. Tan, S. B. Khoo, P. Wilairat, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2006**, *27*, 175.
- [36] C. P. Wilde, D. Pisharodi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 398, 135.
- [37] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- [38] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.* **1933**, *16*, 859.
- [39] P. M. S. Monk, *The Vialogens - Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4'-bipyridine*, Wiley, West Sussex, England, **1998**.
- [40] F. Pina, M. Maestri, A. J. Parola, C. Pinheiro, A. Jimenez, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 372.
- [41] F. H. Quina, L. G. Dias, K. Shimizu, A. A. Freitas, *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1537.

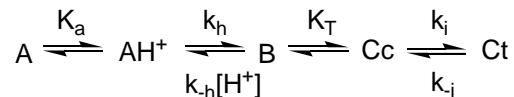
- [42] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 1<sup>o</sup> ed., Elsevier, New Mexico, USA, **2007**.
- [43] A. J. Fry, L. D. Hicks, V. C. Kurzweil, *Electrochimica Acta* **50** **2004**, *50*, 1039.
- [44] N. Cotellet, P. Hapiot, J. Pinson, C. Rolando, H. Vézin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23720.
- [45] G. A. Iacobucci, J. G. Sweeny, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3005.
- [46] R. Robinson, D. D. Pratt, *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, *121*, 1577.
- [47] R. M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6<sup>a</sup> ed., Wiley, Canada, **1996**.
- [48] J. R. Vyvyan, D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1119.
- [49] N. Mishra, P. Arora, B. Kumar, L. C. Mishra, A. Bhattacharya, S. K. Awasthi, V. K. Bhasin, *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 1530.
- [50] K. Jun, N. Jun, G. Hong, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 2396.
- [51] T. Narender, K. P. Reddy, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 3177.
- [52] M. Doble, V. Kumar, S. P. Seenivasan, P. M. Sivakumar, *Bioorg. Med. Chem. Letters* **2007**, *17*, 1695.
- [53] H. E. Blackwell, R. C. Jeske, M. D. Bowman, *Organic Letters* **2004**, *6*, 2019.
- [54] J. March, M. B. Smith, *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, **2001**.
- [55] H. X. Wang, R. Q. Gao, X. L. Yang, L. Wan, H. F. Wu, F. Y. Geng, R. Jin, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1037.
- [56] J. Clayden, S. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2004**.
- [57] H. X. Wang, Y. J. Li, R. Jin, J. R. Niu, H. F. Wu, H. C. Zhou, J. Xu, R. Q. Gao, F. Y. Geng, *J. Organo Metallic Chemistry* **2006**, *691*, 987.
- [58] N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, A. M. M. Rawashdeh, G. Zhang, *Electrochimica Acta* **50** **2003**, *48*, 2799.
- [59] W. W. Porter, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 16559.
- [60] R. Gomes, A. J. Parola, C. A. Laia, F. Pina, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 1003.
- [61] J. C. Lima, C. Vautier-Giongo, A. Lopes, E. Melo, F. H. Quina, A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5851.
- [62] R. Gomes, A. J. Parola, C. A. Laia, F. Pina, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12059.

- [63] <http://www.abrf.org/ABRFNews/1997/December1997/dec97Table.html>The, in *ABRF-Association of Bimolecular Resource Facilities, Table of Detergents*, .
- [64] F. Pina, A. Hatton, *Langmuir* **2008**, *24*, 2356.
- [65] H. Beens, K. H. Grellmann, M. Gurr, A. H. Weller, *Discuss. Faraday Soc.* **1965**, *93*, 183.
- [66] Y. Norikane, H. Itoh, T. Arai, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2766.
- [67] J. Wirz, P. G. Conrad, R. S. Givens, B. Hellrung, C. S. Rajesh, M. Ramseier, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9346.
- [68] P. Figueiredo, J. C. Lima, H. Santos, M. C. Wigand, R. Brouillard, A. L. Maçanita, F. Pina, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1249.
- [69] M. Maestri, R. Ballardini, F. Pina, M. J. Melo, *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 1314.
- [70] F. Pina, M. J. Melo, A. J. Parola, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1999**, *4*, 2001.
- [71] F. W. Küster, A. Thiel, in *Tabelle per le Analisi Chimiche e Chmico-Fisiche*, 12 ed., Hoepli, Milano, **1982**, pp. 157.
- [72] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Proc. R. Soc. A* **1956**, *235*, 518.

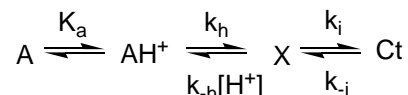
## VI. Apêndice

Dedução da equação 12:

Como demonstrado anteriormente<sup>[60]</sup> o sistema pode ser representado por:



Assumindo que **B** e **Cc** se encontram em equilíbrio rápido, é possível simplificar o problema



Em que  $[X] = [B] + [Cc]$  ou  $[X] = [B] + K_T [Cc]$

$$\chi_B = \frac{1}{1 + K_T} \quad \chi_{Cc} = \frac{K_T}{1 + K_T}$$

É possível obter as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d([AH^+] + [A])}{dt} = -k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-h} [H^+] \chi_B [X]$$

$$\frac{d([X])}{dt} = k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-i} [Ct] - (k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}) [X]$$

$$\frac{d([Ct])}{dt} = k_i \chi_{Cc} [X] - k_{-i} [Ct]$$

Aplicando a aproximação do estado estacionário:

$$[X] = \frac{k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-i} [Ct]}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}}$$

Substituindo  $[X]$  obtém-se,

$$\begin{aligned} \frac{d([AH^+] + [A])}{dt} &= -k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-h} [H^+] \chi_B \frac{k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-i} [Ct]}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}} = \\ &= -\frac{k_i \chi_{Cc} k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A])}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}} + \frac{k_{-i} k_{-h} [H^+] \chi_B [Ct]}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d([Ct])}{dt} &= k_i \chi_{Cc} \frac{k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-i} [Ct]}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}} - k_{-i} [Ct] = \\ &= \frac{k_i \chi_{Cc} k_h \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} ([AH^+] + [A]) + k_{-i} k_{-h} [H^+] \chi_B [Ct]}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}}\end{aligned}$$

Verifica-se assim uma constante cinética de primeira ordem

$$k_{obs} = \frac{\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} k_i \chi_{Cc} k_h + k_{-i} k_{-h} [H^+] \chi_B}{k_{-h} [H^+] \chi_B + k_i \chi_{Cc}}$$

$$k_{obs} = \frac{\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} k_i \frac{K_T}{1 + K_T} k_h + k_{-i} k_{-h} [H^+] \frac{1}{1 + K_T}}{k_{-h} [H^+] \frac{1}{1 + K_T} + k_i \frac{K_T}{1 + K_T}}$$

$$k_{obs} = \frac{\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} k_i K_T K_h + k_{-i} k_{-h} [H^+]}{k_{-h} [H^+] + k_i K_T}$$

$$k_{obs} = \frac{\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} k_i K_T K_h + k_{-i} [H^+]}{[H^+] + \frac{k_i K_T}{k_{-h}}}$$

Equação 12